

„Hydridverschiebung“ in Alkylcarbenen Bestimmung des Isotopeneffekts

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hans-Dietrich von Scholz

aus Cottbus

Marburg 1967

„Hydridverschiebung“ in Alkylcarbenen Bestimmung des Isotopeneffekts

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hans-Dietrich von Scholz

aus Cottbus

Marburg 1967



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg als Dissertation angenommen am: 22.2.67
Tag der mündlichen Prüfung : 3. Mai 1967
Berichterstatter : Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554427_0003

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Allgemeiner und theoretischer Teil</u>	
1. <u>Einleitung</u>	7
Definitionen	7
Hydridverschiebung	9
Isotopeneffekte	9
Bisherige Versuche	12
Problemstellung	12
2. <u>Isopropylcarben, β-deuteriert</u>	13
Deuterierung der -Stellung von Carbonylverbindungen	13
über Enamine	14
Enaminhydrolyse mit schweren Säuren	14
Carbendarstellung aus Diazoverbindungen	15
über Tosylhydrazone, alkalisch-thermisch	15
über Nitrosoharnstoffe, photolytisch	18
Bromierung des Isobutylens	20
Ergebnisse	22
3. <u>Äthylcarben, β-monodeuteriert</u>	24
Deuterierung der -Stellung von Carbonylverbindungen	27
über Enoläther	27
Enolätherhydrolyse mit schweren Säuren	30
Carbendarstellung durch Photolyse der Diazoverbindung	31
Ergebnisse	32
4. <u>Hexadeutero-isopropylcarben</u>	36
Hexadeutero-isobutyraldehyd aus Deuteroaceton	36
Carben aus der Diazoverbindung	38
über Tosylhydrazon, alkalisch-thermisch	38
photolytisch	40
Ergebnisse	41
5. <u>Zusammenfassung</u>	43

Beschreibung der Versuche

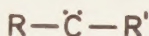
	Seite
(1) 1-Pyrrolidino-isobuten-1	45
(2) 1-Piperidino-isobuten-1	45
(3) 2-D-Isobutyraldehyd	46
(4) Propionaldehyd-dimethylacetal	47
(5) Propionaldehyd-diäthylacetal	47
(6) Propenyl-methyläther	48
(7) Enoläther durch Acetalspaltung	49
(8) - deuterierte Aldehyde aus Enoläthern	50
(9) Oxime von (3) und (8)	51
(10) Überführung von (9) in Amine	52
(11) Bildung der Harnstoffe von (10)	53
(12) Bildung der Nitrosoharnstoffe von (11)	53
(13) Photolyseapparatur	55
(14) Diazoverbindungen von (12) und Photolyse	56
(15) Bromierung des D-haltigen Isobutylens	58
(16) Tosylhydrazin	59
(17) Isobutyraldehyd-tosylhydrazon	60
(18) Alkalisch-thermische Tosylhydrazonspaltung	60
(19) n-Butyllithium	62
(20) Isobutyraldehydtosylhydrazon-Lithiumsalz	63
(21) Diazoisobutan aus (20)	63
(22) Chlormethyl-isopropyläther	65
(23) Grignard-Verbindung von (22)	65
(24) Umsatz von (23) mit Perdeuteroaceton	66
(25) Spaltung von (24) zum Hexadeutero-isobutyraldehyd	67
Gaschromatographische Analysen	68

Literaturverzeichnis

1. Einleitung

In der organischen Chemie verlaufen sehr viele Reaktionen über die vier kurzlebigen Zwischenstufen des Kohlenstoffs : Carbenationen, Carboniumionen, Radikale und Carbene. Die letzte Spezies wurde erst in neuerer Zeit eingehend untersucht, die ersten Monographien hierüber erschienen 1964 ¹⁾.

Ein Carben ist nach Doering ²⁾, Winstein und Woodward definiert als ein elektrisch neutrales Molekül mit zweibindigem Kohlenstoff, der ein Elektronensextett aufweist:



Naturgemäß handelt es sich hierbei um recht energiereiche Teilchen. Ihre kurze Lebensdauer liegt in der Größenordnung von Millisekunden (so für das Difluorcarben ³⁾) und niedriger. Die beiden Liganden R und R' sind kovalent gebunden, die beiden nichtbindenden Elektronen können entweder gepaart mit antiparallelem Spin oder ungepaart mit parallelem Spin vorliegen :



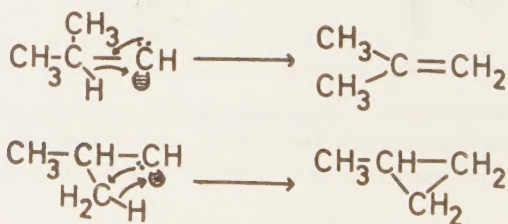
Im ersten Fall befindet sich das Carben im Singulett-Zustand mit gewinkelter Atomanordnung, im zweiten Fall spricht man vom Triplett-Zustand mit linearer Substituentenanordnung.

Trotz der beiden freien Elektronen stabilisieren sich die Carbene fast ausnahmslos durch elektrophile Addition, da sie ja andererseits ähnlich den Carboniumionen nur über ein Elektronensextett verfügen. So lagert sich ein Carben zum Beispiel gern an elektronenreiche Doppelbindungen an, wobei Cyclopropane entstehen :



Eine ebenfalls typische und für Alkylcarbene wohl charakteristischste Stabilisierung ist der elektrophile Angriff auf eine C-H -Bindung, die sogenannte "Einschiebung". Diese Reaktion kann allgemein bei Carbenen sowohl inter-^{4),5)} wie intramolekular stattfinden.

Im Falle der Monoalkylcarbene, mit denen sich die vorliegende Arbeit beschäftigt, also für R = H und R' = Alkyl, tritt intramolekulare Stabilisierung unter Angriff der C-H -Bindungen in β - und γ -Stellung ein, wobei der Wasserstoff jeweils an das Carben-C-Atom wandert :



Beide Reaktionen laufen nebeneinander ab; der Mechanismus dürfte für beide ähnlich sein. Trotzdem hat sich für die β -Einschiebung die Bezeichnung "Hydridverschiebung" eingebürgert.

Ersetzt man nun den β -ständigen Wasserstoff im obigen Isopropylcarben ⁶⁾ durch Deuterium, so sollte, da Olefin- und Cyclopropanbildung miteinander konkurrieren, ein Isotopeneffekt auftreten.

Isotopeneffekte ^{7),8),9)} treten ja immer dann auf, wenn bei einer beliebigen chemischen Verbindung der Ersatz eines Atoms ^mA durch sein Isotop ^nA eine andere Verhaltensweise des Moleküls bewirkt. Spricht man in der organischen Chemie von diesem Effekt, so meint man damit meist den "kinetischen Isotopeneffekt" ^{10),11)}, der als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des betreffenden Isotopenpaares definiert ist.

Hier von unterscheidet sich der "thermodynamische sekundäre Isotopeneffekt" ¹⁰⁾, bei dem an Stelle von Geschwindigkeitskonstanten Gleichgewichtskonstanten stehen, wie es etwa bei den Aciditätskonstanten α -deuterierter Carbonsäuren der Fall ist ¹²⁾. Im folgenden wird jedoch wie in der Literatur üblich mit Isotopeneffekt stets der kinetische gemeint.

Der Isotopeneffekt kommt dadurch zustande, daß bei einer geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsstufe, bei der die Bindung $^m\text{A}-\text{B}$ gespalten wird, bei Ersatz von ^mA durch das schwerere Isotop ^nA die Reaktionsgeschwindigkeit verändert wird. Die Geschwindigkeitsänderung ist umso größer, je größer der relative Masseunterschied der Isotope ist. Verlangsamt sich beispielsweise eine Reaktion bei Ersatz von ^{12}C durch ^{13}C oder ^{14}C nur um wenige Prozente ^{13),14),15)}, so kann die Verlangsamung bei ^2H oder ^3H statt ^1H das 5- bis 20-fache betragen ¹⁰⁾.

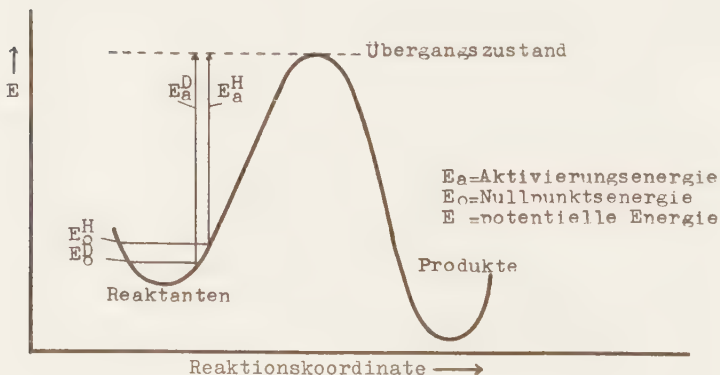
Auf die verschiedenen bisher aufgestellten Theorien¹⁶⁻¹⁹⁾ die besonders die unerwartet kleinen aber auch die über- großen Effekte zu erklären suchen, sei hier nicht eingegan- gen. Hierüber und über maßgebliche Literaturstellen gibt Westheimer²⁰⁾ eine gute Zusammenfassung. Das augenblick- lich neuste Übersichtsreferat über Isotopeneffekte in der organischen Chemie stammt von Simon und Palm²¹⁾, hier ist die bis 1966 erschienene Literatur berücksichtigt.

Es sei nur kurz erwähnt, daß eine C-D -Bindung energie- ärmer ist als die entsprechende C-H -Bindung, eine Tat- sache, die beispielsweise aus der IR-Spektroskopie vertraut ist : Nimmt man für die C-H -Valenzschwingung eine Wellen- zahl von 2900 cm^{-1} an (entsprechend $4,15\text{ kcal/Mol}$), so er- gibt sich aufgrund der Massendifferenz nach

$$\nu = \frac{1}{2c} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

für die analoge C-D -Wellenzahl rund 2100 cm^{-1} (entspre- chend $3,00\text{ kcal/Mol}$).

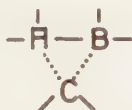
Wenn man für den Übergangszustand einer Reaktion eine



vollständige Trennung der beiden Atome C und H (oder D) annimmt, dann wäre die Energie für beide Übergangszustände gleich, die Differenz der beiden Aktivierungsenergien würde einen maximalen Isotopeneffekt liefern.

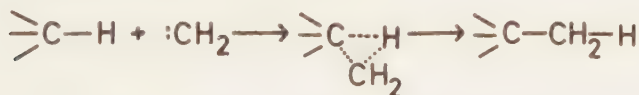
Nun liegt aber in den meisten Fällen im Übergangszustand eine bestimmte, wenn auch meist unbekannte sterische Anordnung vor, in der die betreffenden Atome noch unvollständig voneinander gelöst sind. Dann ergeben sich auch für die Übergangszustände verschiedene Energien, je nachdem ob H oder D darin vertreten ist. In diesen Fällen sind die Differenzen der Aktivierungsenergien oft nur klein.

Für den speziellen Fall eines triangularen Übergangszustandes



geht nach Lewis²²⁾ nicht die Valenz- sondern die Deformationsschwingung (Wellenzahl unter 1500cm^{-1} für C-H) in Translation über, sodaß hier ein erheblich niedrigerer Isotopeneffekt auftreten dürfte.

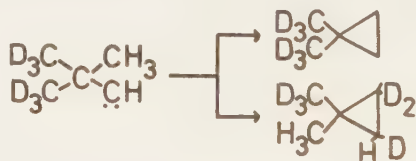
Da auch für die Methylen-Einschiebung ein Dreizentren-Übergangszustand formuliert wird²³⁾



sind hier nur kleine Isotopeneffekte zu erwarten.

Goldstein und Baum ²⁴⁾ hatten vor kurzem erstmalig über Diskriminierung eines Carbens bei Einschlebung in flüssiger Phase berichtet. Dies hatte bisher als ein Privileg des Methylens und seiner Derivate in der Gasphase gegolten (Methylengreift beispielsweise in der Gasphase primär, sekundär und tertiär gebundenen Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1,2 : 1,5 an) . Für die flüssige Phase hatte sich beim Angriff eines Carbens auf derartige Bindungen bisher eine rein statistische Verteilung ergeben.

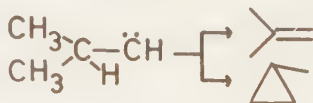
Goldstein und Baum hatten für die γ -Einschiebung beim tert.-Butylcarben- γ -d₆



einen Isotopeneffekt gefunden, der bei 1,71 (gemessen bei - 65°C) lag.

Trat nun bei der Hydridverschiebung auch ein Isotopeneffekt auf und wenn ja, wie groß mochte dieser sein?

Hierüber sollte ein Carben Auskunft geben, das am β -Kohlenstoff noch über ein Wasserstoffatom verfügt,





Umwandlung des Aldehyds in ein Enamin und dessen Hydrolyse mit D₂O.

Enamine der Dialkylacetaldehyde^{27), 28)} erfreuen sich entgegen anderen Beobachtungen²⁹⁾ großer Beständigkeit. 1-Pyrrolidino-isobuten-1 hydrolysiert unter einfacher Wasserzugabe unerwartet schwer. Mehrtägiges Schütteln bei Raumtemperatur blieb genauso erfolglos wie mehrstündiges Kochen am Rückfluß ; im ersten Fall fand keine wahrnehmbare Reaktion statt, im zweiten trat unter allmählicher Braunverfärbung Zersetzung der Substanz ein.

Auch Homogenisieren mit beispielsweise Dioxan half nur wenig, nur etwa 5% des Aldehyds ließen sich so zurückgewinnen.

Zufriedenstellend verlief die Hydrolyse erst bei Zusatz der äquivalenten Menge Säure, die zur Neutralisierung des entstehenden Amins nötig ist. Hierbei muß es sich um eine Deutero-Säure handeln, wenn der Aldehyd in 2-Stellung möglichst quantitativ deuteriert sein soll.

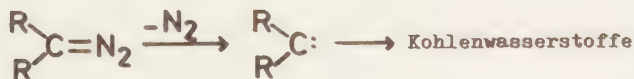
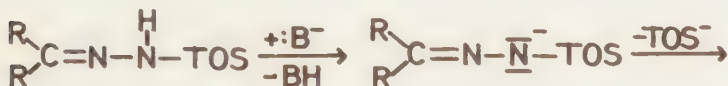
Zu guten Ergebnissen führte aus reinstem^{30 - 34)} Acetanhydrid und schwerem Wasser erzeugte schwere Essigsäure. Dabei ist darauf zu achten, daß das Anhydrid in Wasser gut löslich ist, ohne daß Säurebildung dabei eintritt³⁵⁾. Selbst kurzzeitiges Erhitzen reicht nicht aus, beim Abkühlen spaltet die homogene Lösung dann oft wieder in zwei Phasen auf. Am besten erhitzt man das Anhydrid mit wenig D₂O versetzt einige Minuten am Rückfluß, bis die stark exotherme Reaktion deutlich sichtbar eingesetzt hat ; der Rest an schwerem Wasser wird dann so zugetropft, daß die Lösung

am Sieden bleibt. Sofern man einen D₂O - Überschuß einsetzt, z.B. 5 Mole auf 1 Mol Acetanhydrid und 2 Mole Enamin, so entsteht der deuterierte Aldehyd in Ausbeuten von 80 - 95%. Die NMR - Analyse des Aldehyds ergab maximal fast quantitativen Deuteriumgehalt in 2-Stellung ; sofern nicht auf vollständige H₂O-Abwesenheit bei allem (besonders beim destillierten Enamin) geachtet wird, liegt der D-Gehalt niedriger.

Um Carbonylverbindungen in Carbene zu überführen, beschreitet man den Weg über die Diazoverbindungen, die, unter den Bildungsbedingungen oft selbst unbeständig, aus Tosylhydrazonen, Nitrosoharnstoffen und ähnlichen Vorstufen hergestellt werden können.

Großer Beliebtheit erfreut sich die Carbensynthese durch alkalisch-thermische Zersetzung der p-Toluolsulfonsäurehydrazone ^{36 - 39)}, kurz Tosylhydrazone genannt, die recht einfach und in guter Ausbeute durch Umsatz von Aldehyd mit Tosylhydrazin zugänglich sind.

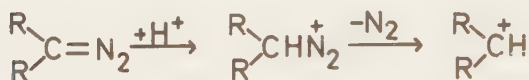
Die Zersetzung wird eingeleitet, indem bei Zusatz der Base das Tosylhydrazon sein schwach saures N-H -Proton abgibt und in das konjugierte Anion übergeht. Dieses zerfällt



im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ⁴⁰⁾ in das Sulfinat-

anion und die Diazoverbindung, welche bei Aliphaten unter diesen Bedingungen instabil ist und unter Stickstoffabspaltung über das Alkylcarben Kohlenwasserstoffe liefert.

Hierbei muß auf die Verwendung protonenfreier Lösungsmittel geachtet werden, da andernfalls eine Protonierung auf der Diazostufe möglich ist und der anschließende Zerfall des Diazoniumions dann über das Carboniumion verläuft:



Beide Reaktionen waren am Camphertosylhydrazon untersucht worden ⁴⁰⁾. Als Base lieferte nur Natriummethylat ⁴¹⁾ befriedigende Ergebnisse. Da hierbei allerdings notwendigerweise Methanol entsteht, muß auf dessen schnelle Entfernung aus dem Reaktionsgemisch geachtet werden, denn andernfalls kann eine zumindest teilweise Protonierung eintreten und der Carbenmechanismus nur teilweise zum Zuge kommen. Als Reaktionsmedium hatte sich siedendes Diglyme (= Diäthylenglykol-dimethyläther = $(\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{O}$) bewährt (170°C).

Die bei der Zersetzung freiwerdenden Gase verlassen den Reaktionskolben durch eine leicht aufsteigend geneigte Brücke, an der mitgerissenes Diglyme kondensieren kann. Die noch heißen Gase passieren anschließend einen kleinen Zweihalskolben mit Kühler, sodaß hierin das entstehende Methanol aufgefangen werden kann und nicht in den Reaktionskolben zurückgelangt.

Das über einen Liter fassende Gassammelgefäß ist bei Beginn mit Wasser gefüllt und mit einem Niveaugefäß verbunden.

Bei leichtem Unterdruck läßt sich die Reaktion sehr gut handhaben.

So wurden 5,1g Tosylhydrazon in 25 ml reinstem, von Natrium abdestilliertem Diglyme gelöst und unter starkem Rühren in das auf 180° erhitzte Gemisch von 7g trockenstem Natriummethylat und 25 ml Diglyme eingetropft.

Mit 950 bis 1000 ml Gas wurde genau die erwartete Menge freigesetzt. Die Hälfte hiervon ist Stickstoff. Das Verhältnis von Isobutylen zu Methylcyclopropan betrug bei den vier durchgeführten Zersetzungen von undeutrierter Substanz :

H I	=	1,30
H II	=	1,33
H III	=	1,30
H IV	=	1,33

somit 1,315 im Mittel.

Die beiden deuterierten Proben lagen bei

D I	=	1,30
D II	=	1,32

1,31 gemittelt.

Diese geringe Differenz lag innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,01$. Das hätte bedeutet, daß kein Isotopeneffekt aufgetreten wäre. Aber eine Analyse des Deuteriumgehaltes des Gasgemisches ergab, daß weder IR-spektroskopisch noch durch NMR-Analyse des Dibromids vom Isobutylen das erwartete Deuterium nachgewiesen werden konnte.

Im eingesetzten Aldehyd hatte der Deuteriumgehalt nach Kernresonanz-Untersuchung noch etwa 90% betragen. Das Deuterium mußte bei einem der späteren Reaktionsschritte aus-

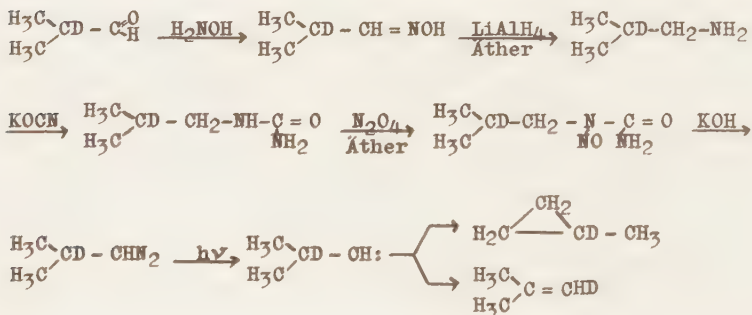
getauscht worden sein. Der Wasserstoff am tertiären C-Atom ist offenbar zu locker gebunden und durch die C=N- Gruppe aktiviert, sodaß er die stark alkalische Prozedur nicht unbeschadet übersteht.

Diese thermisch-alkalische Zersetzung des Tosylhydrazons, die später an einem anderen System noch erfolgreich ausgeführt wird, ist für das in β -Stellung deuterierte Isopropylcarben nicht geeignet den Isotopeneffekt zu bestimmen.

Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen.

Zunächst war noch vergeblich versucht worden, durch Photolyse des Tosylhydrazon-Natriumsalzes ans Ziel zu gelangen. Die Gasentwicklung verlief hierbei jedoch nur unvollständig, indem nur ein Viertel der erwarteten Menge entstand. Darüber hinaus lief die Reaktion so langsam ab, daß sie nicht geeignet war, zumindest soviel an Isobutylen herzustellen, daß sich für eine NMR-Analyse ausreichende Mengen des Dibromids isolieren ließen.

Der Weg, auf dem es schließlich gelang, zu dem gesuchten Carben zu kommen, führte, wie bereits oben angedeutet, über das aus dem Nitrosoharnstoff dargestellte Diazoisobutan:



Das Oxim des Aldehyds wurde zum Amin reduziert und dieses mit Cyanat zum Harnstoff umgesetzt. Nach dessen Nitrosierung wurde mit Alkali die Diazoverbindung freigesetzt und belichtet. (Vgl. nebenstehendes Reaktionsschema)

Von Interesse waren hohe Ausbeuten bei allen Schritten, da einerseits die markierte Ausgangssubstanz nicht in unbegrenzter Menge zur Verfügung stand und andererseits aber soviel Isobutylen entstehen mußte, daß sich davon wägbare Mengen des reinen Dibromids darstellen ließen, um das Vorhandensein des Deuteriums auch nach der Reaktion noch nachweisen zu können.

Die Darstellung des Oxims ^{42),43),44)} stieß auf keine Schwierigkeiten, die Ausbeuten lagen über 90%. Die berechnete Menge Hydroxylamin-hydrochlorid wird in wässriger Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und der Aldehyd in reiner Form unverdünnt zugetropft; das Oxim scheidet sich sofort auf dem Reaktionsgemisch als neue Phase ab.

Nach Rektifizierung läßt sich das Oxim in ätherischer Lösung mit Lithiumaluminiumhydrid zum Amin reduzieren ^{45),46),47)}. Nimmt man zur Zersetzung des Aluminiumkomplexes nur etwas mehr als die berechnete Menge verdünnte Natronlauge, so kann die aminhaltige Ätherphase von den festen Zersetzungsrückständen gut dekantiert und nach dem Trocknen aus ihr sogleich das Aminhydrochlorid ausgefällt werden, indem man einen Strom trockner HCl darüberleitet.

Das Hydrochlorid läßt sich mit Kaliumcyanat glatt in den Harnstoff überführen ⁴⁸⁾, der auf verschiedenen Wegen nitrosiert werden kann. Natriumnitrit/Schwefelsäure lieferte nur 33% Ausbeute, günstiger - mit 50% - ging die Reaktion bei Verwendung von Distickstofftetroxid in Äther.

Bei dieser zweiten Art der Nitrosierung empfiehlt es sich, den eingesetzten Harnstoff zuvor durch Umkristallisieren aus Aceton oder Wasser gut zu reinigen; man erhält

dann nach Abdampfen des Äthers ein sehr sauberes Nitroso-
produkt, auf dessen nicht einfaches Umkristallisieren nun
verzichtet werden kann. In braunem Glas und im Eisschrank
läßt sich der Nitrosoharnstoff einige Wochen unzersetzt
lagern.

Er wurde in Dekalin von 0°C, das mit 40%iger wässriger
Kalilauge unterschichtet war, unter Rühren in kleinen An-
teilen eingetragen ⁴⁹⁾. Die Zersetzung tritt an der Pha-
sengrenze ein, die Diazoverbindung sammelt sich im Dekalin,
was auch an der Farbtonung vom leichten Gelb bis zum kräf-
tigen Orange verfolgt werden kann.

Eine Gehaltsbestimmung der Diazoisobutanlösung ist mit
n/5 Benzoesäure gut möglich ⁵⁰⁾. Bei diesen Titrationen
ergab sich, daß nach der Spaltung etwa 60-70% der aus dem
Nitrosoharnstoff errechneten Menge in Form der Diazover-
bindung vorlagen. Ferner zeigte es sich, daß weder eine
Erhöhung noch eine Verminderung der Alkalikonzentration
diese Ausbeute weiter verbessern konnten.

Bei der Photolyse mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe
in der auf Seite 55 skizzierten Apparatur entstanden so
aus 7,25g Nitrosoharnstoff im Verlauf von 6 Stunden 1600ml
Gas. Ein gutes Viertel dieser Menge ist Isobutylen; die
etwa 20 mMol sollten gerade ausreichen, um bei der wenig
glatt verlaufenden Bromierung des Olefins die benötigte
Menge reinen Dibromids zu erhalten.

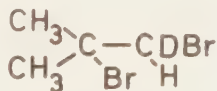
Mit der Bromierung des Isobutylens haben sich verschiede-
ne Autoren ^{51),52),53)} beschäftigt. Das Hauptziel, aus-
schließlich das Dibromid zu erhalten, konnte weder durch
geeignete Verdünnung noch bei tiefen Temperaturen bisher
erreicht werden. Nur selten blieben die anfallenden Neben-
produkte von verschiedenen di- und tribromierten Isobutanen
unter 25%. Der Polyhalogenidanteil steigt mit zunehmender

Temperatur, gleiches gilt für die HBr-Abspaltung, was bei der Rektifizierung des Dibromids beachtet werden muß. Eine Destillation bei 15 Torr ist jedoch noch möglich.

Das nach der Photolyse des deuterierten Diazoisobutans erhaltene Gasgemisch wurde langsam durch auf -70°C gekühltes Methylenchlorid gedrückt. Dabei kondensieren Isobutylen ($K_p = -70^{\circ}\text{C}$) und das bei der nachfolgenden Bromierung nicht störende Methylcyclopropan ($K_p = +4/5^{\circ}\text{C}$). Diese Lösung wird mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von Brom in Methylenchlorid unter wirksamem Rühren "titriert", bis die durch das Brom bewirkte Farbtönung nicht mehr sofort verschwindet. Ein Halogenüberschuß muß vermieden werden, um den Anteil unerwünschter Bromierungsprodukte möglichst gering zu halten; aus dem gleichen Grund ist auch auf besonders gutes Durchmischen beim Eintropfen der verdünnten Bromlösung zu achten.

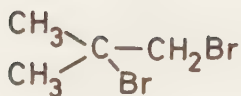
Nach beendeter Bromierung zieht man das Methylenchlorid bei Raumtemperatur ab. Durch Rektifizieren in einer Halbmikro-Destillationsapparatur läßt sich das Dibromid bei 15 Torr in 50 - 70%iger Ausbeute gut von den anderen Bromiden abtrennen und sauber isolieren.

Die so erhaltenen 2,65 g 1,2-Dibrom-1D-isobutan



zeigten in Tetrachlorkohlenstoff gelöst im Kernresonanzspektrum zwei scharfe Singulets bei 6,14 und 8,15 τ . Das Verhältnis der Intensitäten war 1 : 5,23 ($\pm 0,05$).

Ein Vergleichsspektrum von unter exakt gleichen Bedingungen dargestelltem deuteriumfreiem 1,2-Dibromisobutan



zeigte bei den gleichen τ -Werten ein Verhältnis von 1 : 3,07 ($\pm 0,05$).

Somit war diesmal das Deuterium während der Reaktionsfolge nicht ausgetauscht worden, und falls ein Isotopeneffekt auftritt, muß er sich im Verhältnis der Produkte Isobutylene zu Methylcyclopropan widerspiegeln.

Dieses betrug für die Photolyse zweier deuteriumfreier Diazoisobutan-ansätze :

$$\text{H I} = 1,48$$

$$\text{H II} = 1,56$$

also im Mittel 1,52.

Für die analogen Umsetzungen mit der deuterierten Substanz ergab sich :

$$\text{D I} = 1,37$$

$$\text{D II} = 1,27$$

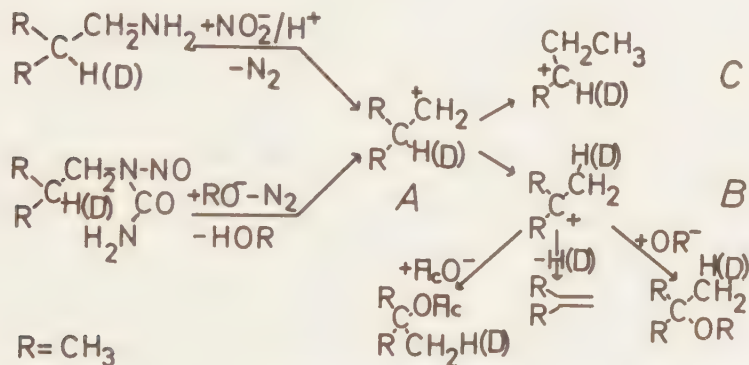
also 1,32 im Mittel.

Diese Verschiebung des Verhältnisses von 1,52 nach 1,32 liegt in der erwarteten Richtung zu niedrigen Werten hin. Der hieraus errechnete Isotopeneffekt beträgt :

$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{(k_{\text{Olefin}}/k_{\text{Cyclopr.}})_{\text{H}}}{(k_{\text{Olefin}}/k_{\text{Cyclopr.}})_{\text{D}}} = \frac{1,52}{1,32} = 1,15$$

Dieser Wert wurde bei etwa 90%ig deuteriertem Ausgangsaldehyd gefunden; bei quantitativem Deuterierungsgrad dürfte er noch geringfügig größer ausfallen. Er liegt in vergleichbarem Bereich mit dem von Goldstein und Baum gefundenen Effekt für die γ -Einschiebung²⁴⁾ ($= 1,45$ umgerechnet auf 25°), und er stimmt ferner recht gut überein mit eigenen Ergebnissen, die bei ähnlichen, aber über ein Carboniumion ablaufenden Umlagerungen beobachtet worden waren²⁵⁾.

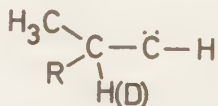
Damals hatten sowohl Aminnitrosierung im sauren wie auch Nitrosoalkylharnstoff-Zersetzung in alkalischen Medien im Falle des Isobutylsystems zu folgendem Kation A geführt, das sich noch in B und C umlagern kann :



Beim Schritt von A nach B hatte sich wie zu erwarten ein Isotopeneffekt feststellen lassen. Er hatte sich sowohl über die gasförmigen Stabilisierungsprodukte als auch über die konkurrierenden Abfangreaktionen der Carboniumionen durch Alkoholat und Carboxylat bestimmen lassen. Die Isotopeneffekte lagen hierbei zwischen 1,11 und 1,20 .

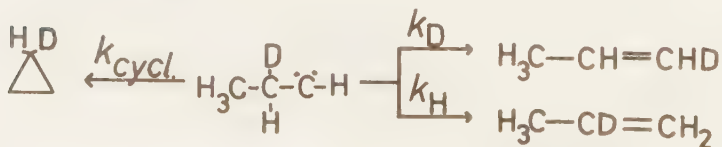
3. Äthylcarben, β -monodeuteriert

Als nächstes System wurde das Äthylcarben untersucht ($R=H$):



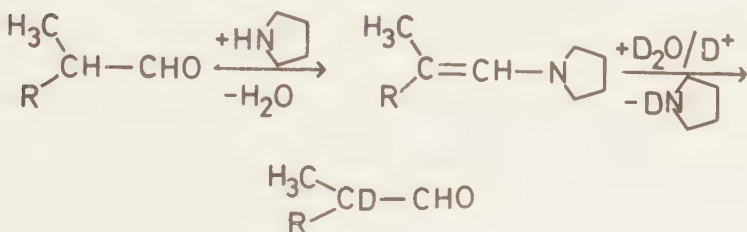
Dieses Molekül unterscheidet sich von dem bisher untersuchten ($R=\text{CH}_3$) lediglich dadurch, daß am β -C-Atom des Carbens statt der zweiten Methylgruppe ein zweiter Wasserstoff steht. Ersetzt man jedoch nur einen hiervon durch Deuterium, so sollte neben dem bisher schon im Analogiefall beobachteten Isotopeneffekt bei den Konkurrenzreaktionen zwischen Olefin- und Ringbildung ein weiterer Effekt auftreten.

Er kommt zustande durch die Konkurrenz der beiden am selben Kohlenstoff stehenden H und D bei der Stabilisierungsreaktion des Carbens zum Propen:



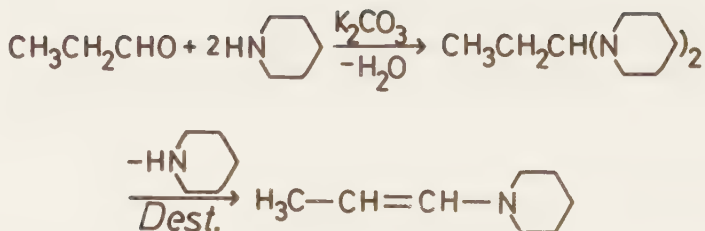
Beide Isotopeneffekte sollten übereinstimmen, sofern man die primär erhaltenen Meßwerte noch mit den Faktoren korrigiert, die aus der verschiedenen hohen Anzahl von H- und D-Atomen am β - und γ -Kohlenstoff resultieren.

Den Ausgangspunkt für das gesuchte Carben bildete wieder der entsprechend deuterierte Aldehyd, für dessen Synthese sich zunächst der schon früher erfolgreich durchgeführte Weg über ein Enamin anbot : ausgehend vom Propionaldehyd Bildung des Enamins durch Umsatz mit Pyrrolidin und schließlich wieder Hydrolyse mit schwerer Phosphor- oder Essigsäure :



So gut dieser Weg beim Isobutyraldehyd (R = CH₃) zum α , β -ungesättigten Amin geführt hatte (mit 97% Ausbeute): bei dem um eine Methylgruppe ärmeren Propionaldehyd (R = H) konnte er nicht mit Erfolg beschritten werden. Dieses Enamin ist bereits so unbeständig, daß es schon bei Raumtemperatur mit sich selbst kondensiert, - ähnlich den um noch eine Methylgruppe ärmeren instabilen Vinylaminen.

Etwas stabiler zeigte sich das 1-Piperidino-propen-1. Es wurde nach Mannich ²⁷⁾ bereitet, indem ein Gemisch von 0,5 Mol Propionaldehyd und 1 Mol Piperidin über Kaliumcarbonat als Kondensationsmittel bei vermindertem Druck (70 Torr) destilliert wurde. Die Zersetzungsdestillation des primär anfallenden 1,2-Bispiperidinopropans lieferte wie erwartet zunächst Piperidin zurück und dann auch etwas vom gesuchten Enamin, doch die Ausbeute betrug nur wenige Prozente :



In der Literatur sind keine Angaben bezüglich der Ausbeute an diesem reinen Enamin zu finden; lediglich Opitz ¹³⁾ nennt 38% (für Rohprodukt?), doch dieser Prozentsatz konnte in keinem der durchgeführten Ansätze auch nur angenähert erreicht werden.

Überdies setzt auch beim sauberen Produkt schon binnen kurzem Selbstkondensation unter Gelbfärbung ein, sodaß es auf diesem Weg kaum möglich sein dürfte, eine größere Menge des Enamins darzustellen und mit Säure sauber zu hydrolysieren. Bei solchen Hydrolyseversuchen konnten lediglich Kondensationsprodukte oder andere Zersetzungsprodukte - je nach Arbeitsbedingungen - jedoch kein Aldehyd wieder zurückgewonnen werden.

Auch anderen Versuchen, aus dem Amin/Aldehyd-Gemisch das Wasser azeotrop zu entfernen und in benzolischer Lösung zu arbeiten, war kein besserer Erfolg beschieden.

Das galt auch für die Verwendung von Morphin als Aminoskomponente.

Enamine mit cyclischem Aminteil lassen sich leichter darstellen als solche mit acyclischen Aminresten. Die Stabilität dieser α, β -ungesättigten Amine ist jedoch noch

entscheidender von der Art der Carbonylkomponente abhängig. So sind die vom (unsubstituierten) Acetaldehyd abgeleiteten Enamine, die Vinylamine, instabil, aber die sich von Dialkylacetaldehyden und Ketonen ableitenden Enamine stabil. Der Propionaldehyd nimmt als "Monoalkylacetaldehyd" eine Zwischenstellung ein. Es schien also angebracht, einen anderen Weg zu beschreiten, um zum monodeuterierten Propionaldehyd zu gelangen.

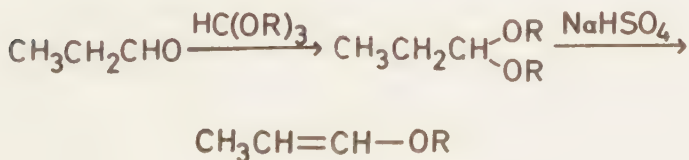
Eine den Enaminen ähnliche Stoffklasse bilden die α,β -ungesättigten Äther :



Diese Enoläther erfreuen sich größerer Beständigkeit als ihre Stickstoffanaloga.

Es wurde daher zunächst versucht, einen sich vom Propionaldehyd ableitenden Enoläther zu gewinnen und diesen mit schwerem Wasser in möglichst guter Ausbeute zu hydrolysieren, um nun auf diesem Weg die Ausgangsverbindung für das gesuchte monodeuterierte Carben zu erhalten.

Enoläther lassen sich nach Farina, Peraldo und Bressan⁵⁴⁾ aus Acetalen bereiten, welche mittels katalytischer Mengen von Natriumhydrogensulfat beim Erhitzen Alkohol abspalten:



Die Acetale waren aus Aldehyd und Orthoameisensäure-ester ^{55 - 58)} gut zugänglich, wenn als Kondensationsmittel Ammoniumnitrat ⁵⁹⁾ verwendet wurde; auch erwies sich die Anwesenheit von Äthanol als förderlich.

Auch aus Aldehyd und Alkohol ließen sich die Acetale glatt darstellen, wenn Calciumchlorid ^{60), 61)} oder gasförmige Salzsäure ^{61), 62)} als Kondensationsmittel dienten.

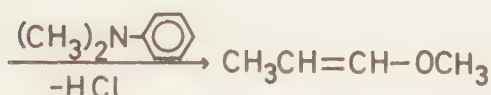
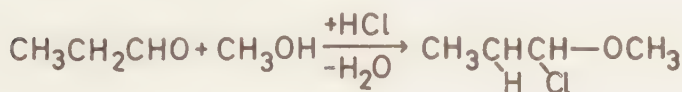
Das von Farina und Mitarbeitern beschriebene Verfahren verläuft folgendermaßen : An einer rektifizierenden Kolonne wird in Gegenwart von 0,5 g NaHSO₄ pro Mol das Acetal am Rückfluß gekocht. Die Siedepunkte von Aldehyd, Acetal, Enoläther und Alkohol und deren Azeotrope liegen meist recht nahe beieinander. Am günstigsten schüttelt man, ehe die Rückreaktion im eisgekühlten Destillat richtig zum Zuge kommt, dieses portionenweise schnell mit Wasser aus und trocknet die wasserunlösliche Phase über Kaliumcarbonat. Später lassen sich weitere Verunreinigungen entfernen, wenn man die gesammelten trockenen Fraktionen erst von Natrium und nochmals von Lithiumaluminiumhydrid abdestilliert; so werden auch die letzten Spuren von Aldehyd und Alkohol entfernt.

Auf Trennung des cis-trans-Isomerengemisches brauchte hier kein Wert gelegt zu werden, da die hieraus entstehenden interessierenden Hydrolyseprodukte wieder identisch sind.

Die Geschwindigkeit der Acetalspaltung blieb jedoch trotz mannigfacher Variationen der Arbeitsbedingungen und Veränderung des Restes R stets so langsam, daß es lohnend erschien, einen anderen Weg zu suchen. Die von denselben Autoren angegebene Spaltung der Acetale in der Dampfphase bei 300° durch Aluminiumsilikat ⁶³⁾ wurde nicht ausprobiert, die Literatursausbeuten sind auch

nicht besser.

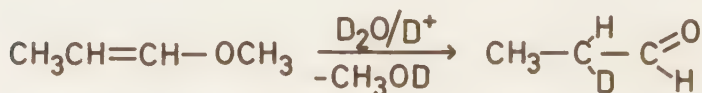
H. Böhme beschreibt eine Methode, die über α -chlorierte Äther recht gut zu Enoläthern führt ⁶⁴⁾. Danach sättigt man ein Gemisch äquivalenter Mengen Aldehyd und Alkohol bei - 10°C mit Chlorwasserstoff. Die entstehende obere Phase kann direkt weiterverarbeitet werden, wenn man Dimethylanilin als HCl-abspaltendes Mittel in geringem Überschuß zusetzt, langsam erwärmt und endlich bei 100 Torr das Rohdestillat gewinnt.



Noch glatter und reproduzierbarer verläuft die Enoläthersynthese allerdings, wenn der Halogenäther erst rein dargestellt wird ⁶⁵⁾, bevor der Umsatz mit der äquivalenten Menge Dimethylanilin erfolgt. Nach Probeansätzen so hergestellter Methyl- und Äthyl-propenyläther zeigte es sich, daß der Methyläther in günstigeren Ausbeuten zugänglich war; er ließ sich auch im folgenden leichter zum Aldehyd hydrolysieren als der Äthyläther.

Die für die Enoläther günstigsten Hydrolysebedingungen, die sich nach Versuchen mit verschiedenen Säureanhydriden und wechselnden Mengen von schwerem Wasser ergaben, waren folgende :

Ein Mol Enoläther und zwei Mole schweres Wasser werden mit 1,5 g Phosphorpentoxid in einem verschlossenen Kolben geschüttelt. Die Reaktion tritt nach einigen Minuten unter mäßiger Erwärmung ein. Aus der oberen Phase des Reaktionsgemisches, die überwiegend die organischen Produkte enthält, kann der gesuchte Aldehyd als Azeotrop mit Wasser über eine Kolonne abgetrennt werden. Nach Trocknen über einem neutralen Trockenmittel kann der Aldehyd rektifiziert werden.



Gute Ergebnisse wurden ebenfalls erzielt, wenn die Spaltung eines Mols Enoläther durch ein Mol deuterierte Essig- oder Phosphorsäure erfolgte in Gegenwart zweier Mole schweren Wassers. Die Ausbeuten lagen allerdings etwas niedriger.

Der so gewonnene Aldehyd sollte nun zunächst wie auf Seite 15 mit Tosylhydrazin zum Tosylhydrazon umgesetzt werden, dessen alkalische Spaltung in siedendem Diglyme dann die Stabilisierungsprodukte des gesuchten Carbens liefern sollte.

Es zeigte sich aber, daß der Propionaldehyd kein kristallisierbares Tosylhydrazon gibt. Was immer auch unternommen wurde : das Tosylhydrazon fiel stets als weiße zähe Masse an, die sich beim Erwärmen vor der Zersetzung in ein gelbliches Öl verwandelte.

Die Aldehydmolekel ist offenbar noch zu klein, um ein kristallines Tosylhydrazon zu liefern; denn vom Acetaldehyd sind solche Derivate nicht bekannt, und in der Literatur

finden sich Schmelzpunktsangaben erst für Tosylhydrazone mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen in der Aldehydkomponente.

So bot sich nun, um zu dem gesuchten Carben zu gelangen, der schon auf Seite 18 eingeschlagene Weg über Oxim, Amin, Harnstoff, Nitrosoharnstoff und Diazoverbindung.

Zur Bildung des Oxims erwies es sich als nicht notwendig, die mit Ausbeuteverlusten verbundene Isolierung des deuterierten Aldehyds beizubehalten. Das Hydrolysegemisch kann so wie es anfällt in überschüssige wässrige Hydroxylaminlösung zugegeben werden ; das Oxim ließ sich dann in 66,5%iger Ausbeute, bezogen auf den eingesetzten Enoläther, isolieren.

Frühere vergleichende Versuche mit undeutertem Material hatten ergeben : die Oximbildung von Propionaldehyd verlief auch bei Einsatz von ganz reinem Aldehyd nur mit etwa 75% - also nicht fast quantitativ, wie es beim Isobutyraldehyd der Fall gewesen war.

Die Reduktion zum Amin mit Lithiumaluminiumhydrid ging hingegen mit 66% ebenso glatt wie auf Seite 19 und gleiches traf für die Harnstoffbildung zu, die quantitativ erfolgte.

Drei Probeansätze für die Nitrosierungen mit Natriumnitrit/Schwefelsäure, Natriumnitrit/Eisessig und Distickstofftetroxid/Äther ergaben, daß das erste Verfahren mit 47% Ausbeute am ergiebigsten war. Das letzte Verfahren, das beim Isobutylharnstoff über 50% geleistet hatte, kam nur auf 42%.

Der Nitrosoharnstoff wurde wieder mit 40%iger Kalilauge in die Diazoverbindung übergeführt und deren Lösung in Dekalin photolysiert (vgl. Seite 20). Die Ausbeute betrug 40-41% der theoretischen Menge an deuteriertem oder deuteriumfreiem Diazopropan - also gut 20% weniger als im

Fall des Diazoisobutans.

1-Diazopropan aus 9 g nicht deuteriertem Nitrosopropylharnstoff lieferte nach 10-stündiger Belichtung 1 250 ml Propen/Cyclopropan-Gemisch; kleinere Ansätze zu je 2,3 g zeigten schon nach 6-stündigem Belichten keine weitere Gasentwicklung und ergaben 310 ml. Die Verhältnisse der entstandenen Propen- und Cyclopropanmengen wurden wieder gaschromatographisch bestimmt.

Dabei ergab sich :

H I	Propen/Cyclopropan	=	7,47
H II	"	=	7,40
HIII	"	=	7,30

und somit für den Mittelwert 7,39 .

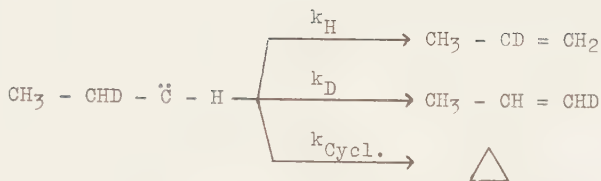
Das gleiche wurde mit der monodeuterierten Substanz durchgeführt; hier lagen die Verhältnisse wie folgt :

D I	Propen/Cyclopropan	=	6,58
D II	"	=	6,78
DIII	"	=	6,66
D IV	"	=	6,52
D V	"	=	6,46

Das ergibt einen Mittelwert von 6,60 .

Um bei diesem System den Isotopeneffekt auszurechnen, muß man berücksichtigen, daß bei dem deuterierten Carben nur eines der beiden β -Wasserstoffatome durch sein Isotop ersetzt wurde.

Bei den zwei Stabilisierungsreaktionen des Carbens zum Olefin wird nur bei k_D die C-D-Bindung gespalten :



Gemessen wurde:

$$\frac{(k_{\text{Propen}}/k_{\text{Cyclopr.}})_{\text{H}}}{(k_{\text{Propen}}/k_{\text{Cyclopr.}})_{\text{D}}} = \frac{7,39}{6,60} = 1,12$$

Wenn man davon ausgeht, daß $k_{\text{Cyclopropan}}$ bei Deuterierung in β -Stellung nicht verändert wird, dann gelangt man aus den Meßwerten zu folgendem Isotopeneffekt :

$$1,12 = \frac{\frac{2k_{\text{H}}}{k_{\text{Cycl.}}}}{\frac{k_{\text{H}}+k_{\text{D}}}{k_{\text{Cycl.}}}} = \frac{2k_{\text{H}}}{k_{\text{H}}+k_{\text{D}}}$$

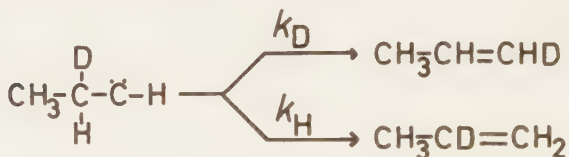
$$\frac{1}{1,12} = \frac{(k_{\text{H}} + k_{\text{D}})}{2k_{\text{H}}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{k_{\text{D}}}{k_{\text{H}}} \right)$$

$$\frac{k_{\text{D}}}{k_{\text{H}}} = \frac{2}{1,12} - 1 = 0,786$$

$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = 1,27$$

Auch dieser Wert reiht sich gut in die für andere, ähnliche Systeme gefundenen Werte ein.

Hingegen gelang es leider nicht, den Isotopeneffekt für dieses System aus der Stabilisierung zu den beiden "verschiedenen" Olefinen zu bestimmen :



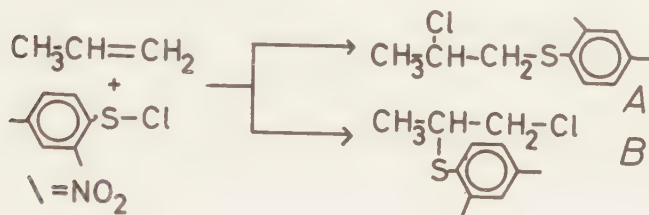
Die Schwierigkeit hatte dabei in der Überführung der relativ geringen Mengen des gasförmigen Olefingemisches in ein flüssiges oder festes Derivat gelegen, das dann seinerseits durch Kernresonanzanalyse den Deuteriumgehalt abzuschätzen gestattete.

Hierfür kamen Substanzen in Frage, die sich an die Doppelbindung addieren und selbst möglichst wenig Wasserstoffatome enthalten, um das Kernresonanzspektrum nicht unnötig zu komplizieren.

So wurde versucht, das Dibromid des Propens ($K_p = 141,5^\circ$ bei 760 Torr) aus dem bei der Photolyse erhaltenen Gasgemisch zu isolieren : Kondensieren des Olefins ($K_p = -48,2^\circ$ bei 760 Torr) in Methylenchlorid und "Titration" mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von Brom im gleichen Lösungsmittel (vgl. Seite 21) .

Es wurde jedoch nur ein Drittel der berechneten Menge vom Kondensat des Gasgemisches addiert, und das Reaktionsgemisch war offenbar ebenso komplex wie bei der Isobutylenbromierung, denn es ließ sich nicht die für eine NMR-Analyse genügend reine und ausreichende Menge des Dibromids erhalten.

Ein anderer Versuch wurde mit 2,4-Dinitrobenzol-sulfonylchlorid ⁶⁶⁾ unternommen, das sich allgemein an Olefine addiert und auch mit gasförmigen feste Derivate liefert. Seine Addition an Propen war von Kharasch untersucht worden :



Das nach Markownikoff erwartete Produkt A entsteht zu 65%, es schmilzt bei 75-76°C (das Reagens selbst bei 95-96°C). Der Schmelzpunkt des zu 15% anfallenden Isomeren B liegt bei 109°C; beide lassen sich durch unterschiedliche Löslichkeit in Äthanol voneinander trennen.

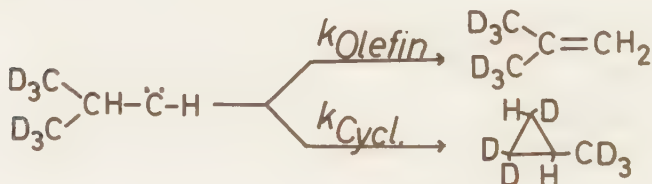
Kharasch ließ bei dieser Reaktion die Reagenslösung von unverdünntem Propylen aus einer Bombe längere Zeit durchströmen, bis das Reagens verbraucht war.

Im vorliegenden Fall des mengenmäßig auf 2-3 l begrenzten Gasgemisches konnte hingegen weder bei Raumtemperatur noch bei stufenweiser Steigerung bis auf +60°C eine von Volumenkontraktion begleitete Reaktion wahrgenommen werden, obwohl das Gas tagelang die Reagenslösung in einer Waschflasche durch eine Fritte passierte.

Das IR-Spektrum zeigte bei dem deuteriumhaltigen Propen/Cyclopropan-Gemisch bei 2271 und 2244 cm⁻¹ Absorptionsmaxima mittelstarker Intensität, die bei der Analyse des D-freien Gemisches verständlicherweise nicht auftraten, da es sich hierbei um die C-D - Valenzschwingung handelt.

4. Hexadeutero-isopropylcarben

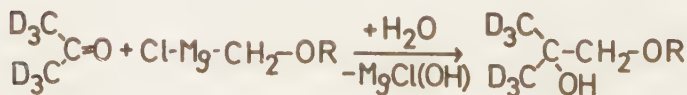
Als letztes wurde das dem eingangs untersuchten Isopropylcarben entsprechende hexadeuterierte Analogon untersucht:

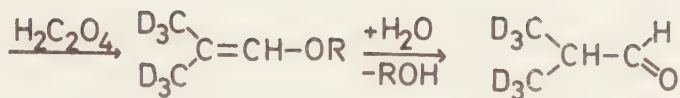


und der Isotopeneffekt gegenüber dem undeuterierten Carben bestimmt.

Hierbei sollte man annehmen, daß sich das Produktverhältnis etwas zugunsten des Olefins verändert, also genau gegenteilig wie es bei der Monodeuterierung in α -Stellung beobachtet worden war (vgl. Seite 13).

Zur Synthese des Ausgangsaldehyds $(\text{CD}_3)_2\text{CH}-\text{CHO}$ bot sich das Perdeuteroacetone an, das nach Umsetzung mit der Grignard-Verbindung eines Chlormethyläthers zum recht beständigen Glykolmonoäther führt. Dieser läßt sich durch Erhitzen mit Oxalsäure über die Stufe des Enoläthers in den gesuchten Aldehyd überführen:





Grignard-Verbindungen von α -Halogenäthern sind erst seit kurzem für Synthesen zugänglich, nachdem es Runge⁶⁸⁾ und Taeger⁶⁷⁾ gelungen war, mit Formaldehyd-dimethyl-acetal ("Methylal") ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, in dem die Grignard-Verbindung stabil ist und beispielsweise mit Carbonylverbindungen umgesetzt werden kann⁶⁹⁾. Die Ausbeuten liegen bei diesem Schritt bei 30-60% je nach Rest R. Maximal ließ sich der Glykolmonoäther mit 58,8% für R = Isopropyl darstellen.

Zu diesem nicht sehr beständigen Chlormethyl-isopropyl-äther gelangt man leicht in einem Eintopfverfahren aus Formalin, Isopropanol und Chlorwasserstoff⁷⁰⁾. Nach Trocknen über Calciumchlorid mußte allerdings bei Unter- und Normaldruck fraktioniert werden, bis der Siedepunkt auf 98 - 99 °C bei 750 Torr kam (Literaturwert 101 - 102 °C bei 750 Torr). Bei dieser Temperatur beginnt bereits teilweise die Zersetzung unter Abscheidung von Paraformaldehyd.

Der schließlich weiterverarbeitete Chlormethyläther enthielt, wie Titrationen ergaben, noch knapp 1% mehr Chlor, als es der Formel entspricht.

Methylal destilliert man frisch von Lithiumaluminiumhydrid in einen Kolben mit Magnesiumspänen, die mit Jod und Zinkchlorid aktiviert werden, dann tropft man den Chlormethyläther zu und später das Deuteroaceton.

Mit kalt gesättigter Ammoniumchloridlösung wird schließ-

lich zersetzt, der Glykolmonoäther ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet.

Methylal und Äther werden über eine wirksame Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Der Glykoläther zersetzt sich an eventueller Metallkörperfüllung von Kolonnen (beispielsweise Braunschweiger Wendeln), er wird daher später ohne Kolonnenaufsatz bei 15 Torr destilliert, wo er bei 39°C übergeht.

Man setzt die doppelt molare Menge Oxalsäure zu diesem Äther zu und destilliert den Aldehyd allmählich ab. Das Destillationsgemisch kann auch einer Wasserdampfdestillation unterworfen und der Aldehyd in der Vorlage als Tosylhydrazon gefällt werden.

Das Tosylhydrazon läßt sich gut kristallin erhalten und aus Methanol/Wasser fast verlustfrei umkristallisieren. Gut getrocknet über Phosphorpentoxid wurde es dann in mehreren kleinen Ansätzen in siedendem Diglyme mit Natriummethylat zersetzt und das entstehende Gasgemisch chromatographiert.

Hierbei lieferten jeweils 1,7 g Tosylhydrazon mit etwa 300 ml Gas die errechnete Menge. Das Verhältnis von Isobutylen zu Methylcyclopropan betrug bei den fünf Zersetzungen des deuteriumhaltigen Tosylhydrazons

D I	=	1,52
D II	=	1,54
D III	=	1,53
D IV	=	1,53
D V	=	1,53

und somit 1,53 im Mittel.

Für das deuteriumfreie Analogon wurde in drei Ansätzen

H I	=	1,43
H II	=	1,43
HIII	=	1,43

also auch 1,43 als Mittelwert erhalten.

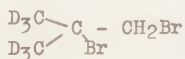
Durch Einsetzen dieser Meßwerte in die nachfolgende Gleichung und unter der Annahme, daß k_{Olefin} (vgl. Seite 36) für das deuterierte und das deuteriumfreie Carben gleich ist, ergibt sich für den Isotopeneffekt bei diesem System :

$$\frac{(k_{\text{Olefin}}/k_{\text{Cyclopr.}})_{\text{D}}}{(k_{\text{Olefin}}/k_{\text{Cyclopr.}})_{\text{H}}} = \frac{1,53}{1,43} = 1,07 = \frac{k_{\text{Cyclopr. H}}}{k_{\text{Cyclopr. D}}}$$

Rechnet man diesen für 160°C erhaltenen Wert auf 25°C um, so beträgt der Effekt für die Bildung des Methylcyclopropans :

$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = 1,10$$

Die Bromierung des Gasgemisches wurde wie auf Seite 21 vorgenommen und 1 g 1,2-Dibrom-2-methylpropan vom Kp 40° bei 13 Torr erhalten. Das Kernresonanzspektrum zeigte den erwarteten einen scharfen Peak bei 6,16τ :



Ein anderer Weg, der die Bestimmung desselben Isotopen-effekts gestattet, führt wieder über die photolytische Spaltung des Diazoisobutans bei Raumtemperatur.

Da für den eingangs beschrittenen Weg über Oxim, Amin, Harnstoff zuviel deuteriertes Material benötigt worden wäre, wurde die Diazoverbindung diesmal nach Shechter ⁷²⁾ gewonnen. Hierbei wird das Tosylhydrazon in das Lithiumsalz überführt, das seinerseits beim Erhitzen im Vakuum in die Diazoverbindung und das Sulfonat spaltet.

Hierzu versetzt man feingeschnittene Lithiumspäne in n-Hexan mit einer Lösung von n-Butylchlorid im gleichen Kohlenwasserstoff. Nach mehrstündigem Stehen kann die klare Lösung dekantiert und ihr Gehalt an Butyllithium ^{73,74)} titrimetrisch ⁷⁵⁾ bestimmt werden. Diese Lösung tropft man in geringfügigem Überschuß in eine Lösung des Tosylhydrazons in Tetrahydrofuran, wobei das gesuchte Lithiumsalz ausfällt.

Es wird scharf getrocknet und im Vakuum bei 0,5 Torr hinter einem Splitterschutz allmählich erhitzt. Zwischen Reaktionskolben und Ölpumpe befindet sich eine Kühlfalle, die auf -70°C gekühltes Dekalin enthält. Dieses liegt bei der Temperatur zwar fest vor, aber es dient nach beendeter Reaktion und dem anschließenden Auftauen zur raschen Verdünnung des Diazoalkans.

Der Kolben wird mit dem Lithiumsalz allmählich aufgeheizt, bis in der Kühlfalle auf dem Dekalin beginnende Gelbfärbung das Kondensieren der Diazoverbindung anzeigt. Nach Beendigung der Zersetzungsdestillation, die für 4 g dieses Lithiumsalzes bei 110°C etwa 4 Stunden dauert, entfernt man das Vakuum und läßt die Diazoverbindung und das Dekalin auftauen und sich dabei vermischen.

Diese Diazoisobutanlösung wurde dann bei 20° photoly-
siert und das entstandene Gasgemisch wieder gaschromato-
graphisch untersucht.

Das Verhältnis von Isobutylen zu Methylcyclopropan be-
trug bei der perprotonierten Verbindung

H I	=	1,28
H II	=	1,28
HIII	=	1,26
H IV	=	1,34
H V	=	1,28

also 1,29 im Mittel.

Bei dem hexadeuterierten Isopropylcarben sah das Ver-
hältnis dieser beiden Stabilisierungsprodukte so aus :

D I	=	1,70
D II	=	1,70
DIII	=	1,68

also 1,69 im Mittel.

Der hieraus errechnete Isotopeneffekt beträgt

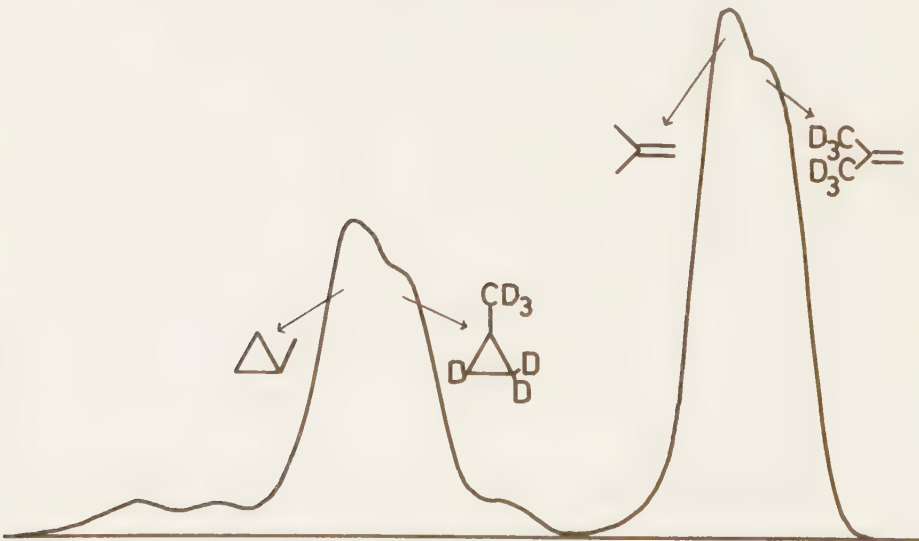
$$\frac{k_{II}}{k_D} = 1,31 .$$

Interessant war ein Vergleich der Gaschromatogramme der
letzten beiden Versuchsreihen. Es stellte sich nämlich
heraus, daß die deuterierten Moleküle eine kürzere Reten-
tionszeit aufweisen als die gleichen Moleküle ohne Deute-
rium.

In den Chromatogrammen der früher untersuchten Verbindungspaare mit nur je einem einzigen Deuterium konnte dieser Effekt noch nicht bemerkt werden, da die Unterschiede bei Mono-D-substitution zu gering sind. Anders ist dies jetzt, wo 6 der 8 H-Atome durch D-Atome ersetzt sind.

Der Grund für die kürzere Retentionszeit dürfte darin liegen, daß Deuterium etwas kleiner ist als Wasserstoff und somit diese Moleküle die Säule schneller passieren.

Obwohl sich die absoluten Retentionszeiten schon einzeln gut voneinander unterscheiden, wurde eine Gasprobe aus D-haltigem und D-freiem Gas zu gleichen Teilen gemischt und dieses Gemisch analysiert. Hierbei zeigte sich wie erwartet das folgende Chromatogramm :



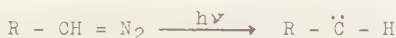
Die kleinen, gerade noch erkennbaren Peaks stammen von Nebenprodukten, auf die im experimentellen Teil eingegangen wird.

5. Zusammenfassung

Es wurden die Isotopeneffekte für die Hydridverschiebung beim Isopropylcarben- β - d_1 (I), beim Äthylcarben- β - d_1 (II) und beim Isopropylcarben- γ - d_6 (III) untersucht :

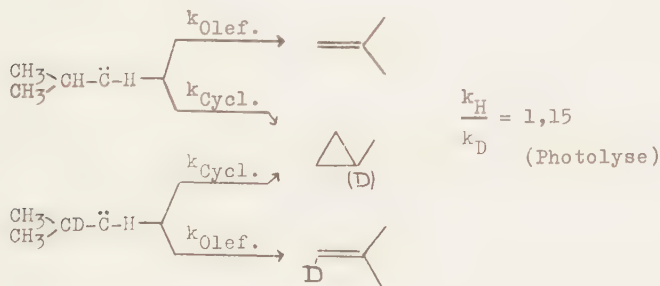


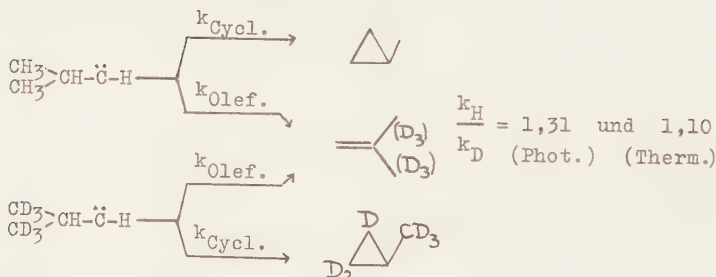
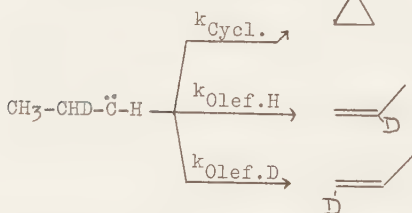
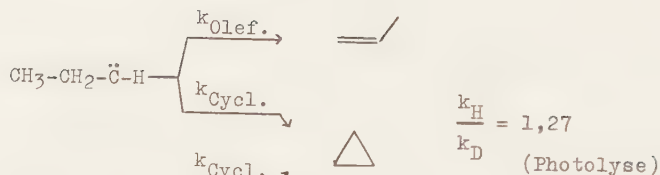
Die drei Carbene und ihre deuteriumfreien Analoga wurden durch Photolyse der entsprechenden Diazoverbindungen erzeugt :



Für das Carben (III) wurde auch der Isotopeneffekt der alkalisch-thermischen Zersetzung des Isobutyraldehyd-tosylhydrazons gemessen.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Gleichungen zusammengefaßt :





Dabei ist der letzte Thermolyse-Wert bereits auf 25° umgerechnet; ermittelt wurde er bei 160° zu 1,07. (Der mit 1,07 vergleichbare auf 160° umgerechnete Photolyse-Wert kommt auf 1,20.)

Alle gemessenen Effekte liegen in vergleichbarem Bereich. Sie ähneln auch den bei Umlagerungen über das Isobutylkation in früheren Versuchen²⁵⁾ ermittelten Isotopeneffekten bei Carboniumionen-Reaktionen (zwischen 1,10 und 1,20).

Schließlich liegt auch der von Goldstein und Baum²⁴⁾ bestimmte Isotopeneffekt für die γ -Einschiebung beim tert.-Butylcarben- γ -d₆ mit 1,45 (25°C) in der gleichen Größenordnung.

Beschreibung der Versuche

(1)

1-Pyrrolidino-isobuten-1 28)

In einem 1-l-Rundkolben kühlt man 271 g (= 3,76 Mole) Isobutyraldehyd auf 0°C und fügt unter Rühren und weiterer Kühlung 267 g (= 3,76 Mole) Pyrrolidin zu. Nach Aufsetzen eines Wasserabscheiders und Zugabe von etwas mehr Aldehyd als dem Totvolumen des Abscheiders entspricht wird 6 Stunden lang bei einer Heiztemperatur von 100-110° die Wasserabscheidung vorgenommen; höheres Erhitzen führt zum Polymerisieren.

Die Reinigung des Enamins erfolgt durch Rektifizieren bei 15 Torr. Es verfärbt sich nach einigen Tagen gelblich, ist aber bei Lagerung im Eisschrank auch noch nach Monaten nach erneuter Rektifizierung verwendbar.

Erhalten : 454 g = 96,7% d.Th. $K_p = 460/15$ Torr
 $n_D^{19} = 1,4734$.

(2)

1-Piperidino-propen-1 29)

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter mit Druckausgleich, Rührer und Rückflußkühler werden 85g (1 Mol) frisch destilliertes, trockenes Piperidin mit 70 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Unter Rühren, Eiskühlung und Luftausschluß tropft man bei nicht zu starkem Stickstoffstrom 29 g (= 0,5 Mol) Propionaldehyd langsam zu. Es folgen 3-4 Stunden Nachrühren bei Raumtemperatur, Dekan-

tieren vom Kondensationsmittel und Destillation bei 70 - 75 Torr ; hierbei geht zunächst Piperidin über (bei 50 - 55°C), später bei 95 - 100°C folgt das Rohprodukt . Zurück bleiben bisweilen recht beachtliche Mengen eines gelben hochsiedenden Öls , - die Selbstkondensationsprodukte des Enamins .

Das Rohprodukt wird unter Stickstoff sofort und rasch destilliert - ohne aufgesetzte Kolonne, da sonst weitere erhebliche Ausbeuteverluste auftreten. Die reine, aminartig riechende, farblose Flüssigkeit färbt sich an der Luft schnell gelb ; die Ausbeute schwankte zwischen 3 und 12% (Literaturwerte liegen nicht vor) .

Kp = 53 - 55°/12 Torr ; $n_D^{18} = 1,4847$

(3)

2-D-Isobutyraldehyd 25)

204 g (= 2 Mole) von frisch geschmolzenem Natriumacetat über eine Kolonne zweifach abdestilliertes reinstes Acetanhydrid werden in einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer , Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit 20 ml schwerem Wasser versetzt und unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Sobald die Hydrolyse einsetzt, entfernt man die Heizung und fügt dann die restlichen 100 ml der benötigten 6 Mole D₂O tropfenweise so zu, daß das Reaktionsgemisch am Sieden bleibt.

Nach beendeter Zugabe läßt man weitere 10 Minuten am Rückfluß kochen und fügt nach Erkalten in rascher Tropfenfolge 250 g (= 2 Mole) Pyrrolidinoisobuten zu. Über eine wirksame Kolonne läßt sich der Aldehyd als Azeotrop mit wenig D₂O abdestillieren und nach Trocknen über Magnesiumsulfat erneut rektifizieren .

Man erhält so 136 g (= 93,2% d.Th.) des gesuchten, am tertiären Kohlenstoff monodeuterierten Isobutyraldehyds. Bei peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß ließ sich ein Deuterierungsgrad von 95% erreichen.

Der Deuteriumgehalt eines jeden Ansatzes läßt sich abschätzen, wenn man ein Kernresonanzspektrum aufnimmt und die Flächenintegrale von Aldehyd-H (= als 100% gesetzt) und restlichem noch verbliebenem tertiär gebundenem Wasserstoff miteinander vergleicht.

(4)

Propionaldehyd-dimethyl-acetal 59)

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler versetzt man eine heiße Lösung von 20 g Ammoniumnitrat in 128 g absolutem Methanol mit einer Lösung von 424 g Orthoameisensäure - trimethylester und 232 g Propionaldehyd so, daß das Reaktionsgemisch stets am Sieden bleibt.

Nach beendetem Zutropfen läßt man noch eine halbe Stunde rühren, dekantiert vom wieder ausgefallenen Salz und destilliert über eine wirksame Kolonne, sodaß man erst den Ameisensäureester und das Methanol, dann aber bei 87 - 88°C in 56,6%iger Ausbeute 235 g des gesuchten reinen Acetals erhält.

(5)

Propionaldehyd-diäthyl-acetal 61)

A. Mit Calciumchlorid als Katalysator:

100 g absolutes Äthanol und 20 g fein pulverisiertes Calciumchlorid werden auf -5°C gekühlt. Während des Zu-

tropfens von 58 g Propionaldehyd soll die Temperatur möglichst nicht über 0°C ansteigen. 4 Stunden wird noch gerührt, nach zwei weiteren Stunden beginnt sich der Kolbeninhalt in zwei Phasen aufzuspalten. Man läßt über Nacht stehen.

Die obere Phase wird dann dreimal mit je 50 ml Wasser ausgewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert.

Erhalten wurden 75,0 g (= 56,8% Ausbeute) vom Kp = 124°C.

B. Mit Chlorwasserstoff als Katalysator :

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Kühler und Gaseinleitungsvorrichtung sättigt man 200 g absolutes Äthanol unter Kühlung mit einem schwachen Strom trockenen Chlorwasserstoffs. Danach tropfen innerhalb von zwei Stunden unter Rühren 116 g Propionaldehyd zu.

Die weitere Verarbeitung erfolgt dann wie unter A. angegeben, man nimmt lediglich zum Auswaschen eine Natriumcarbonatlösung.

Erhalten wurden so 82,0g (= 31% Ausbeute); Kp = 124°C.

(6)

Propenyl-methyl-äther 64)

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Kühler und Gaseinleitungsvorrichtung werden 58g (= 1 Mol) Propionaldehyd auf -10°C gekühlt. Man läßt unter Einhaltung der Temperatur in mäßigem Strom 10 Minuten lang einen getrockneten HCl-Strom durchperlen, setzt 32 g (= 1 Mol) absolutes Methanol zu und sättigt mit HCl.

Im Scheidetrichter trennt man die sich rasch schwarz verfärbende untere wäßrige Phase ab und gibt die obere

auf 120 g Dimethylanilin. Aus diesem Reaktionsgemisch läßt sich der Rohenoläther glatt abdestillieren. Eine fraktionierte Destillation schließt sich an.

Letzte Spuren von Aldehyd und Alkohol entfernt man durch Abdestillieren des Enoläthers von Lithiumaluminiumhydrid. Erhalten wurden so 30,0 g gaschromatographisch reines cis-trans-Gemisch vom $K_p = 43^{\circ}\text{C}$. (Die reine cis-Komponente siedet bei 45° , die trans-Verbindung bei $48,5^{\circ}$) Die Ausbeute betrug 41,7% d Th.

Noch glatter verläuft die Synthese, wenn in ein auf -5°C gekühltes Gemisch von 3 Molen Alkohol und 3 Molen Aldehyd innerhalb von 3 Stunden unter Rühren 3,5 Mole Chlorwasserstoff geleitet werden und man den Halogenäther fraktioniert, bevor er mit dem Amin in 10%igem Überschuß versetzt wird. Die Ausbeute läßt sich so verdoppeln.

(7)

Acetalspaltung zu Enoläthern⁵⁴⁾

In einem 250-ml-Kolben mit aufgesetzter Kolonne werden 130 g Propionaldehyd-dimethylacetal (vgl. Seite 47) mit 5,4 g Natriumhydrogensulfat versetzt und so erhitzt, daß unter ständigem Rückfluß das Äther/Alkohol-Gemisch langsam übergeht.

Das Destillat wäscht man in Anteilen von 20-30 ml so gleich mit Eiswasser aus, um die Hauptmenge des Alkohols zu entfernen und eine eventuelle Rückreaktion auszuschneiden. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat werden die weiteren Verunreinigungen durch Abdestillieren von Natrium und später von Lithiumaluminiumhydrid entfernt.

Die Ausbeuten lagen bei 1-5%. $K_p = 43^{\circ}\text{C}$ für cis-trans-Gemisch ($K_{p_{\text{cis}}} = 45^{\circ}\text{C}$) ($K_{p_{\text{trans}}} = 48,5^{\circ}\text{C}$). Die Spaltungs-

reaktion verläuft ferner recht langsam, sodaß sich nur wenige Milliliter Enoläther pro Tag gewinnen lassen.

(8)

α -deuterierte Aldehyde aus Enoläthern
(Propionaldehyd)

Dieser Weg gleicht der Enaminhydrolyse, er wurde dort beschrieben, wo die betreffenden Enamine zu instabil waren.

1 Mol Enoläther, 2 Mole schweres Wasser und 1,5 g Phosphorpentoxid werden in einem 250-ml-Rundkolben gut verschlossen von Hand geschüttelt, bis nach einigen Minuten die einsetzende Wärmetönung den Reaktionsbeginn anzeigt. Die Reaktionswärme wird durch Kühlung abgeführt und der Kolben dann für 40 Stunden in eine Schüttelmaschine gesteckt.

Das danach vorliegende zweiphasige Reaktionsgemisch enthält den Aldehyd fast ausschließlich in der oberen Phase; er kann von den anderen Komponenten durch eine gut wirksame Kolonne als Azeotrop mit Wasser (D_2O) bei 46-48° abdestilliert und nach Trocknen über Magnesiumsulfat rektifiziert werden.

Die Ausbeuten für reinen Propionaldehyd ($K_p = 49^\circ C$) aus Methyl-propenyl-äther (vgl. Seite 48) lagen bei 80-90% d.Th. - Äthyl-alkenyl-äther ließen sich schlechter hydrolysieren.

Die Spaltung wurde auch mit gutem Erfolg mit deuterierter Essigsäure vorgenommen; dabei kamen ein Mol Enoläther, ein Mol Säure und zwei Mole schweres Wasser zum Ansatz. Die Ausbeuten an reiner Carbonylverbindung lagen allerdings hierbei etwas niedriger als oben.

(9)

α -Mono-D-Propionaldehyd-oxim⁴²⁻⁴⁴

Um aus dem obigen (vgl. Seite 50) Enoläther-Hydrolysat den Aldehyd als Oxim zu erhalten, kann das zweiphasige Reaktionsgemisch direkt ohne die mit Ausbeuteverlusten verbundene Aldehydisolierung weiterverarbeitet werden. Man gibt es in eine überschüssige wässrige Hydroxylamin-Lösung, die durch Neutralisieren von Hydrochloridlösung mit Natriumcarbonat bereitet wird.

Aus 60,0 g eingesetztem Methylpropenyläther (vgl. Seite 48) ließen sich so 41,0 g Propionaldehydoxim vom $K_p = 132^\circ\text{C}$ erhalten.

Die Ausbeute betrug somit 66,5% über beide Stufen.

α -D-Isobutyraldehyd-oxim

153 g (= 2,2 Mole) Hydroxylaminhydrochlorid gelöst in 200 ml Wasser versetzt man unter Rühren mit einer Lösung von 117 g (= 1,1 Mol) Natriumcarbonat in 300 ml Wasser und tropft 146 g deuterierten Isobutyraldehyd (vgl. Seite 46) zu.

Das Oxim scheidet sich sogleich als obere Phase ab, die untere wird kurz zum Sieden erhitzt und später ausgeäthert. Das Rohprodukt rektifiziert man nach Trocknen über Natriumsulfat.

Man erhält so 160,3 g (= 92,2% Ausbeute) Reinprodukt vom $K_p = 141 - 142^\circ\text{C}$.

Der Propionaldehyd lieferte auf gleichem Weg nur 77,5%-ige Ausbeute.

(10)

2-D-Isobutylamin-hydrochlorid⁴⁵⁻⁴⁷⁾

In einem 1-1-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und wirksamem Rückflußkühler versetzt man 15 g in mehreren Portionen fein pulverisiertes Lithium-aluminiumhydrid mit 400 ml gut getrocknetem Äther und tropft eine Lösung von 17,3 g (= 0,2 Mol) Isobutyraldehydoxim in 150 ml Äther unter kräftigem Rühren langsam zu. Hierbei wird gut mit Eiswasser gekühlt.

Nach beendeter Zugabe vertauscht man das Eisbad mit einem Heizpilz und läßt noch zwei Stunden am Rückfluß kochen. Die Zersetzung des Aluminiumkomplexes erfolgte durch äußerst vorsichtiges Zutropfen von 4 ml Wasser, weiteren 3 ml 20%iger Natronlauge und nochmals 15 ml Wasser. Dabei muß wieder recht gut gekühlt werden. Weitere 50 ml Wasser kann man rascher zugeben, dann läßt sich die Ätherphase gut von den breiigen weißen Zersetzungsrückständen abgießen. Den Rest extrahiert man mehrfach mit Äther und trocknet die vereinten Ätherphasen über Kaliumcarbonat.

Nach Trennen vom Trockenmittel leitet man einen trockenen Chlorwasserstoffstrom durch die Lösung, wobei das Aminhydrochlorid ausfällt.

Erhalten wurden 16,0 g (= 72,7% Ausbeute) weiße Kristalle mit einem Schmelzintervall von 155 - 175°C. Aus Aceton umkristallisiert verblieben noch 14,1 g (Fp = 176 - 179°C). Für die Weiterverarbeitung ist die letzte Operation nicht notwendig.

Die Reduktion des monodeuterierten Propionaldehydoxims verlief analog und genauso glatt. Die Ausbeute betrug 66%. Fp = 156-158°C.

(11)

2-D-Isobutylharnstoff⁴⁸⁾

Die Harnstoffbildung erfolgte durch Umsetzen des Aminhydrochlorids von Seite 52 mit Cyanat.

8,2 g Isobutylamin-hydrochlorid (= 0,075 Mol) und 17,0 g (= 0,21 Mol) Kaliumcyanat wurden in 50 ml Wasser langsam erhitzt, dann filtriert und zur Trockene eingedampft und mit absolutem Äthanol extrahiert.

Die Harnstoffbildung erfolgt quantitativ. Erhalten wurden 9,5 g Rohprodukt (9,1 g = 100%), das im Bedarfsfalle aus Aceton oder Wasser umkristallisiert werden kann.

Fp = 141 - 143° C für das umkristallisierte Reinprodukt.

Die Harnstoffbildung des monodeuterierten Propylaminhydrochlorids verlief ebenso quantitativ. Fp = 107° C.

(12)

Nitrosoharnstoffe

A. Nitrosierung mit Natriumnitrit/Schwefelsäure :

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter werden 4,4 g deuterierter Harnstoff (s.o.) in der eben nötigen Menge Wasser (etwa 60 ml) gelöst und 3 ml konzentrierte Schwefelsäure, die mit 5 ml Wasser verdünnt wurden, zugesetzt. Dann wird zwischen 0° und -5° C nitrosiert, indem 3,5 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser gelöst zugetropft werden. Nach beendeter Reaktion saugt man ab und wäscht die gelben Kristalle mehrfach mit wenig Eiswasser, sie fallen dann schmelzpunktrein an.

Erhalten wurden 1,8 g (= 33% d. Th.) Fp = 99 - 101° C .

Im Eisschrank sind die Kristalle gut getrocknet wochenlang unzersetzt haltbar.

Der Propylnitrosoharnstoff entstand nach diesem Verfahren in 47,3%iger Ausbeute. Fp = 76-77°C.

B. Nitrosierung mit Natriumnitrit/Eisessig:

Hierbei wurde der Harnstoff in Eisessig gelöst und sonst weiter wie oben behandelt. Die Ausbeuten lagen jedoch unter 30%.

So lieferten 3,3 g Propylharnstoff 1,2 g Nitrosoprodukt. Ausbeute: 28,4% ; Fp = 75 - 77°C.

C. Nitrosierung mit N₂O₄ in Äther:

Ein im Eisbad stehender 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Kühler wird mit 200 ml Äther, 16,5 g deuteriertem Isobutylharnstoff und 18,0 g wasserfreiem Natriumacetat beschickt und in diese gekühlte Aufschlämmung unter Rühren tropfenweise eine ebenfalls eisgekühlte Lösung von 15 g Distickstofftetroxid in 100 ml Äther zugegeben.

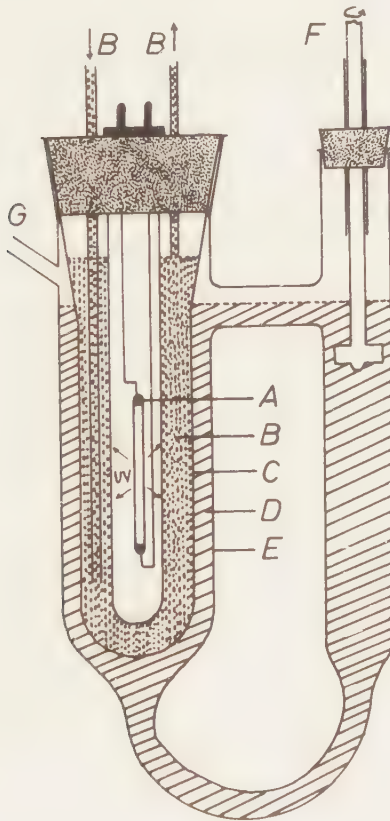
Man saugt vom Acetat ab, neutralisiert durch Schütteln mit Bicarbonatlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Filtrieren vom Trockenmittel und Abziehen des Äthers bleiben 11,0 g des Nitrosoharnstoffs zurück. Fp = 98 - 102°C. Ausbeute 53% d. Th.

Der Propylnitrosoharnstoff entstand hiernach in 42,5%-iger Ausbeute. Fp = 73 - 76°C

(13)

Photolyseapparatur

Sie besteht aus einem Hochdruck-Quecksilberbrenner A (250 Watt), der von einem mit thermostatisiertem Wasser B (25°C) durchströmten Einsatz C gekühlt wird. Dieser Ein-



satz ist aus Quarzglas und taucht in die zu photolysierende Lösung D ein, die sich in dem U-förmigen Reaktionsgefäß E befindet und durch einen Rührer F ständig umgewälzt wird. Durch den Ansatz G entweichen die gasförmigen Zersetzungsprodukte.

(14)

Bildung und Photolyse der Diazoverbindungen

45 ml 40%ige Kalilauge und 150 ml über Natrium destilliertes Dekalin werden unter Rühren bei 0°C in kleinen Anteilen mit insgesamt 7,25 Nitrosoisobutylharnstoff versetzt. Wenn dieser sich ganz umgesetzt hat, trennt man die Phase mit der Diazolösung ab, schüttelt die untere nochmal mit 20 ml Dekalin und trocknet die Dekalinphasen über einigen KOH-Plätzchen.

Vor dem Einbringen in die Belichtungsapparatur wird kurzzeitig Vakuum angelegt, um aus der Lösung bereits entstandene Kohlenwasserstoffe abzuziehen. Dann dekantiert man in die Belichtungsapparatur. Die Photolyse erstreckt sich über 4 bis 8 Stunden, die anfangs gelb bis orangefarbene Lösung ist dann farblos geworden, und die Gasentwicklung hat aufgehört.

Die Löslichkeit der entwickelten Zersetzungsgase im Dekalin ist überraschend hoch. Sie werden beim Erhitzen frei und weisen ein anderes Verhältnis von Olefin zu cyclischer Verbindung auf, bedingt durch die unterschiedliche Löslichkeit im Dekalin. Vor der Analyse müssen daher beide Gasvolumina vereint werden.

Insgesamt entstanden so 1600 ml Gas aus eingesetzten 7,25 g Isobutylnitroso-harnstoff, was einer Ausbeute von etwa 71% entspricht.

Dieser gleiche Wert ergab sich auch aus der Titration der Diazoisobutanlösung mit n/5 Benzoesäure⁵⁰⁾: ein aliquoter Teil der Lösung der Diazoverbindung wurde weiter verdünnt und unter Rühren in eine überschüssige ätherische Benzoesäurelösung bekannten Gehaltes langsam eingetropft und die überschüssige Benzoesäure mit n/10 Natronlauge zurücktitriert.

Das bedeutet, daß die etwa 30% Verlust bereits bei der Überführung des Nitrosoharnstoffs in die Diazoverbindung eintreten und der zweite Schritt, die Photolyse, praktisch quantitativ verläuft.

Die gaschromatographische Analyse zeigte für das Verhältnis von Isobutylen zu Methylcyclopropan für die D-freie Diazoverbindung :

1,48 und 1,56

und für das monodeuterierte Diazoisobutan :

1,37 und 1,27

Die Umsetzung des Propylnitrosoharnstoffs lieferte die entsprechende Diazoverbindung nur mit 41% Ausbeute. 9,0g Nitrosoharnstoff setzten 1250 ml Gas frei. Das Verhältnis von Propylen zu Cyclopropan betrug hier für die D-freie Diazoverbindung :

7,47 , 7,40 und 7,30 bei drei Ansätzen.

Für das monodeuterierte Diazopropan lagen die Werte von 5 Ansätzen bei :

6,58 , 6,78 , 6,66 , 6,52 und 6,46.

(15)

Bromierung des 1-D-Isobutylens

A. Ausfrieren des Olefins aus dem Gasgemisch :

Das die Photolyseprodukte des Diazoisobutans enthaltende Gas, bestehend aus Stickstoff, Isobutylen und Methylcyclopropan, wird durch Regulierung mittels eines Niveaugefäßes langsam durch zwei Trockenrohre mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxid in eine Kühlfalle gedrückt, die über ein bis auf den Boden reichendes Einleitungsrohr verfügt und etwa 30 ml trockenes Methylenchlorid von -70° enthält.

Die nicht kondensierbaren Bestandteile, Stickstoff und beim Umfüllen hinzugekommene Luft, verlassen die Kühlfalle durch ein Trockenrohr. Die Geschwindigkeit des Durchdrückens darf nicht groß sein (etwa 2 Blasen pro Sekunde am Ende der Apparatur), da sonst das Olefin nicht vollständig kondensiert wird; dies läßt sich durch den intensiven Geruch des Isobutylens leicht erkennen. ($K_p = -70^{\circ}$)

Das ebenfalls kondensierende Methylcyclopropan ($K_p = +4^{\circ}$) stört die nachfolgende Bromierung nicht. Die Apparatur wird mit etwas trockenem Stickstoff nachgespült.

B. Bromierung :

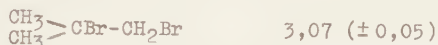
Etwas mehr als die berechnete Menge Brom wägt man in die zehnfache Gewichtsmenge Methylenchlorid ein, kühlt mit Methanol/Trockeneis und "titriert" hiermit die olefinische Lösung bei -70° unter Feuchtigkeitsausschluß, bis bei kräftigem Rühren die Gelbfärbung an der Eintropfstelle nicht mehr sofort verschwindet. Keinen Bromüberschuß zusetzen, da sonst unerwünschte zusätzliche Bromierungsprodukte auftreten.

Nach dem Auftauen zieht man die Hauptmenge des Lösungsmittels ab, wobei die Heiztemperatur nicht über 60°C stei-

gen soll.

Über eine nachfolgende Halbmikro-Vakuumdestillation läßt sich das campherartig riechende farblose Dibromid über eine wirksame Kolonne bei 14 Torr und 40° C rein erhalten.

Die Kernresonanzanalyse zeigte für das Verhältnis der Intensitäten von Methyl- zu CH₂Br-Protonen bei einer deuteriumfreien Kontrolle :



und bei der monodeuterierten Substanz :



(16)

Tosylhydrazin³⁶⁻³⁷⁾

Man löst 100 g p-Toluolsulfochlorid in 300 ml Benzol und versetzt die im Eisbad stehende filtrierte Lösung tropfenweise unter Rühren mit 60 g Hydrazinhydrat, die zuvor mit 10 g Wasser verdünnt wurden. Das weiße kristalline Tosylhydrazin fällt in nahezu quantitativer Ausbeute an.

Das übliche Umkristallisieren aus Wasser ist recht verlustreich. Es geht besser, wenn man in der eben nötigen Menge 40 ° C warmen Methanols die scharf abgesaugten Rohproduktkristalle löst und noch warm filtriert. Die Kristallisation, die meist schon beim Abkühlen einsetzt, erfolgt durch Zugabe einzelner Eisstückchen (insgesamt 300 g) ; die hierbei zusätzlich wirksame starke Abkühlung (bis auf - 20 ° C) gestattet ein nahezu verlustfreies und wirksames Umkristallisieren; nur weniger als 1% bleibt noch gelöst.

Erhalten wurden so in 95%iger Ausbeute 93 g scharf bei 112° C schmelzende weiße Kristalle.

(17)

Isobutyraldehyd-tosylhydrazon³⁷⁻³⁹⁾

In Anlehnung an bisherige Umsetzungen^{37 - 39)} wurden 28,0 g (= 0,15 Mol) Tosylhydrazin in 700 ml 2 n - Schwefelsäure gelöst und durch enge Filter klar filtriert. 11,0 g (= 0,15 Mol) Isobutyraldehyd werden tropfenweise so zugesetzt, daß für jeden Tropfen für kurze Zeit eine Überschiebung eintritt. So fällt das Tosylhydrazon feinkristallin und schmelzpunktsrein an.

Fp = 105 - 106° C . Die Ausbeute ist quantitativ.

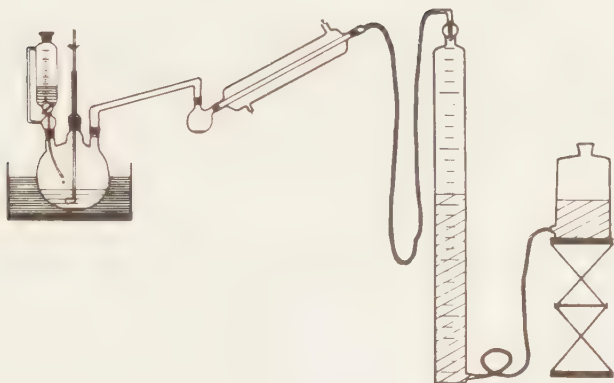
(18)

Zersetzung des Tosylhydrazons

Ein 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter führt mit seiner dritten Öffnung über eine leicht aufsteigend geneigte Brücke zu einem kleinen Zweihalskolben, der als Auffanggefäß für das mit den Gasen entweichende Methanol bestimmt ist, und der an seinem zweiten Hals über einen Kühler mit einer Gas auffangvorrichtung verbunden ist. (Vgl. nebenseitige Skizze).

9,72 g (= 0,18 Mol) Natriummethylat und 30 ml Diglyme (= Diäthylenglykol-dimethyläther) werden in diesem Dreihalskolben unter Rühren bis zum Sieden erhitzt und das Ölbad auf 180° C konstant gehalten. Dann fügt man eine Lösung von 7,22 g (= 30 mMol) Isobutyraldehyd-tosylhydrazon in 30 ml Diglyme zu mit einer Geschwindigkeit von etwa zwei

Tropfen in fünf Sekunden :



Es ist wichtig, daß die Tropfen direkt in die alkalische Lösung oder Aufschlämmung fallen und nicht schon an der Gefäßwand zum Teil rein thermisch gespalten werden. (Dabei entstehen auch Isobutylen und Methylcyclopropan, aber in anderen Verhältnissen ; ferner tauchen eine Reihe von Nebenprodukten auf.)

Die Reaktion setzt sofort beim Eintauchen des Tropfens ein. Ein Niveaugefäß sorgt während der Reaktionszeit dafür, daß stets ein geringer Unterdruck von einigen Zentimetern Wassersäule in der Apparatur herrscht ; so kann kein Gas entweichen, und die Reaktion läßt sich gut kontrollieren.

Nach beendeter Gasentwicklung zieht man noch etwas Luft durch die Apparatur ; auch wird das Zweihalskölbchen noch kurz erhitzt, um das im Methanol gelöste Gas auszutreiben.

Die gaschromatographische Analyse lieferte für das

Verhältnis von Isobutylen zu Methylcyclopropan für das D-freie Tosylhydrazon :

1,43 , 1,43 , 1,43 in drei Ansätzen

und für das 6 Deuteriumatome enthaltende Isobutyraldehyd-tosylhydrazon :

1,52 , 1,54 , 1,53 , 1,53 , 1,53 in fünf Ansätzen.

(19)

n-Butyl-lithium 73), 74)

1,6 g Lithiummetall werden paraffinfeucht in kleinen Stückchen zu einem dünnen Blech gehämmert und nach Entfernen der Hauptmenge Paraffin in kleinsten Schnitzeln in einen 250-ml-Dreihalskolben gegeben, in dem 20 ml über Phosphorpentoxid getrocknetes n-Hexan vorgelegt sind. Die zuvor mit der Flamme ausgetrocknete Apparatur wird ständig von einem ganz schwachen Strom trockenen Stickstoffs durchspült.

Unter kräftigem Rühren tropft man etwa 2 ml über Phosphorpentoxid getrocknetes Butylchlorid zu, bis die Reaktion angesprungen ist, und dann die restlichen 18 g, die in 100 ml n-Hexan gelöst sind. Während dieser 1-2 Stunden wird mit Eiswasser gekühlt. Dann setzt man das Rühren noch für 5 Stunden bei Raumtemperatur fort, wobei der Stickstoffstrom fast abgestellt werden kann.

Die hiernach vorliegende violette Dispersion setzt sich über Nacht im Eisschrank ab, die dann farblose klare Lösung des Butyllithiums kann von den Rückständen dekantiert und ihr Gehalt ermittelt werden .

Bestimmung des Gehaltes von Butyllithium ⁷⁵⁾

5,0 ml der etwa n/10 Lösung von Butyllithium versetzt man mit 50 ml Wasser und titriert mit n/10 HCl gegen Phenolphthalein die "Totalbase".

Dann werden in einem Erlenmeyer 20 ml trockner Äther mit 4 g Allylbromid versetzt und 5,0 ml der etwa n/10 Butyllithium-Lösung zugetropft. Man läßt 10 Minuten rühren, fügt Wasser hinzu und titriert die "Restbase" mit n/10 HCl.

Die Differenz zu dem für die "Totalbase" ermittelten Wert stammt von hydrolysiertem Butyllithium.

(20)

Isobutyraldehyd-tosylhydrazon-Lithiumsalz

8,5 g Isobutyraldehyd-tosylhydrazon werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und die berechnete Menge der titrierten Butyllithiumlösung in geringem Überschuß unter Kühlung zugetropft. Die Hauptmenge des Salzes fällt erst nach mehrstündigem Rühren aus.

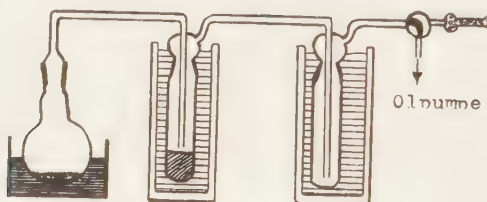
Man achte auch beim Abziehen des Lösungsmittels auf Feuchtigkeitsausschluß und trockne das Salz mehrere Tage über Phosphorpentoxid bei 1 Torr. Das sehr feuchtigkeitsempfindliche Produkt ist weiß und läßt sich staubfein zermörsern.

(21)

Diazoisobutan aus Isobutyraldehydtosylhydrazon-Lithiumsalz ⁷²⁾

Die Zersetzungsapparatur besteht aus dem Reaktionskol -

ben, zwei Kühlfallen, einem Splitterschutz und einer Ölpumpe :



Das Lithiumsalz wird in den Kolben gebracht, die benachbarte Kühlfalle mit Dekalin gefüllt und nach Kühlen der Dewars auf -70°C Vakuum angelegt.

Dann heizt man das Reaktionsgefäß hinter einem Splitterschutz langsam auf, bis auf dem festgewordenen Dekalin die Diazoverbindung zu kondensieren beginnt, was sich durch beginnende Gelbfärbung kundtut.

Bei dieser Temperatur, 110°C für das Isobutyraldehydderivat, läßt man die Temperatur des Ölbadess nun für 3 Stunden konstant, die Diazoverbindung ist dann ganz überdestilliert. Nach dem Belüften der Apparatur läßt man die Kühlfalle auftauen. Die Lösung wurde dann in der auf Seite 55 abgebildeten Photolyseapparatur belichtet.

Das Verhältnis von Isobutylen zu Methylcyclopropan betrug bei 5 Ansätzen :

H I = 1,28 ; H II = 1,28 ; H III = 1,26 ;
H IV = 1,34 ; H V = 1,28 .

Das gleiche Verhältnis für die Diazoverbindung des 6-fach deuterierten Isobutyraldehyds (vgl. S. 66) lag bei :

D I = 1,70 ; D II = 1,70 ; D III = 1,68 .

(22)

Chlormethyl-isopropyläther 70)

350 g 40%ige Formalinlösung (= 4,67 Mol) und 340 g (= 5,5 Mol) Isopropanol werden in einem l-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsvorrichtung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die auftretende Wärmetönung fängt man durch Kühlung mittels eines Eisbades ab.

Die sich bald abscheidende obere Phase besteht aus 200 g Rohprodukt, aus der unteren lassen sich durch Zusatz von Calciumchlorid noch weitere 30 g Halogenäther gewinnen.

Die Reindarstellung gelang am besten durch Rektifizieren bei Normaldruck, wo der Äther bei 98 - 99° überging. Der Literaturwert von 101° konnte bei keinem der Ansätze erreicht werden.

Die unter 98° C übergehenden Fraktionen wurden nicht weiterverarbeitet. Der bis 99° siedende Halogenäther zeigte mit 33,6% Chlor 1,0 % mehr als der Formel entspricht.

Die Halogenbestimmung erfolgte argentometrisch nach Volhard. Die schwach salpetersaure Lösung des Chlormethyläthers wurde mit einem Überschuß an n/10 Silbernitrat-Lösung versetzt und dieser Überschuß mit n/10 Ammoniumrhodanid-Lösung zurücktitriert.

(23)

Grignard-Verbindung des Chlormethyl-isopropyläthers^{67,68)}

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer befinden sich 7,2 g Magnesium; hierzu destilliert man unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluss etwa 100 ml Methylal (= Formaldehyd-

dimethylacetal) frisch von Lithiumaluminiumhydrid ab. Dann setzt man Tropftrichter und Rückflußkühler auf, fügt einige Jodkristalle zu, kocht bis zur Entfärbung und läßt nach Zusatz einer Spatelspitze HgCl_2 weitere 20 Minuten am Rückfluß kochen.

Nach dem Abkühlen tropft man 0,5 bis 1 ml des Chlor-methyl-isopropyläthers hinzu, bis Gasentwicklung und Erwärmung den Reaktionsbeginn anzeigen (Die Reaktion springt oft nur schwer an). Dann wird auf -5° bis -10°C gekühlt. Die weiteren 20 ml Halogenäther setzt man sehr langsam zu - etwa pro Sekunde einen Tropfen. Die Temperatur darf hierbei nicht über 0°C ansteigen.

Nach beendeter Zugabe läßt man noch 4 Stunden nachrühren; diese Zeit muß unbedingt eingehalten werden, da ein Abkürzen mit teilweise erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden war.

(24)

Glykolmonoäther 69)
aus (23) und Hexadeuteroaceton

In die Grignardlösung (23) läßt man innerhalb einer Stunde 8,9 g (= 125 mmol) Hexadeuteroaceton zutropfen (also in beträchtlichem Unterschuß der teuren Substanz wegen). Die Temperatur muß hierbei möglichst genau bei -10° gehalten werden, während des einstündigen Nachrührens kann sie auf -5°C ansteigen.

Dann wird mit kalter gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, die obere Phase dekantiert und die untere, graue, breiige Phase mit Äther ausgeschüttelt.

Über Nacht trocknet man über Natriumsulfat und zieht später das Methylal und den Äther über eine Kolonne ab.

Nach Entfernen der Kolonne erhält man schließlich bei 15 Torr und 35 - 40°C in 67%iger Ausbeute 12,9 g Glykolmonoäther.

(25)

Isobutyraldehyd-y-d₆

In Anlehnung an Taeger⁶⁹) wurden die 12,9 g Glykolmonoäther (vgl. (24)) mit 17 g Oxalsäure 4 Stunden auf 100 - 105°C erhitzt. Der gebildete Aldehyd kann dann mit Wasserdampf abdestilliert und beispielsweise durch Fällung mit Tosylhydrazin als Tosylhydrazon erhalten werden.

Günstiger aber war es, das Glykoläther/Oxalsäure-Gemisch in einer Destillationsapparatur zu erhitzen, sodaß der Aldehyd mit etwas Wasser verunreinigt gleich nach seiner Entstehung jeweils abdestillieren kann.

Die Ausbeuten ließen sich so noch bis auf 56% steigern. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und anschließender Rektifizierung wurden 4,1 g hexadeuterierter Isobutyraldehyd erhalten. Kp = 61 - 62°C.

Gaschromatographische Analyse

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurden folgende zwei Geräte benutzt, davon das zweite überwiegend :

A Gaschromatograph GC2 (Beckmann Instruments, Inc.)

Säule : 15% Tetraäthylenglykol-dimethyläther
auf Sterchamol ; Länge 6 m .

Schreiber : Linecomp (Hartmann und Braun AG)

Trägergas : Wasserstoff

Detektor : Wärmeleitfähigkeitsdetektor

B Fraktometer F 6 (Bodenseewerk Perkin-Elmer u.Co.)

Säulen : a. 15% Tetraäthylenglykol-dimethyläther
auf Celite; Länge 6 m .

b. 18% Tetraäthylenglykol-dimethyläther
auf Sterchamol; Länge 4 m .

c. 18% Tetraäthylenglykol-dimethyläther
auf Chromosorb; Länge 4 m .

Schreiber : Kompensograph (Siemens)

Trägergas : Wasserstoff

Detektor : Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Die Gasproben wurden mittels einer 2,5-ml-Injektions-spritze eingespritzt. Die Auswertung der Gaschromatogramme geschah durch Berechnung der Flächen gebildet aus Halbwertsbreite und Höhe der Peaks.

Die Retentionzeiten sind auf $N_2 \triangleq 0$ bezogen in Minuten angegeben ($\pm 0,03$ min) :

 : 1,93 min

 : 3,93 min

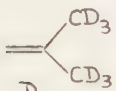
Hierbei wurden das Propen und das Cyclopropan bei $+22^\circ$ und unter Verwendung der Säulenkombination b + c (vgl. Seite 68) voneinander getrennt ; die Durchflußgeschwindigkeit betrug 75 ml/min .

Beide Kohlenwasserstoffe zeigten bei Monodeuterierung unter gleichen Bedingungen exakt gleiche Retentionszeiten. Das galt auch für die beiden Gase Isobutylen und Methylcyclopropan, sofern nur ein H durch D ersetzt war :

 : 4,37 min

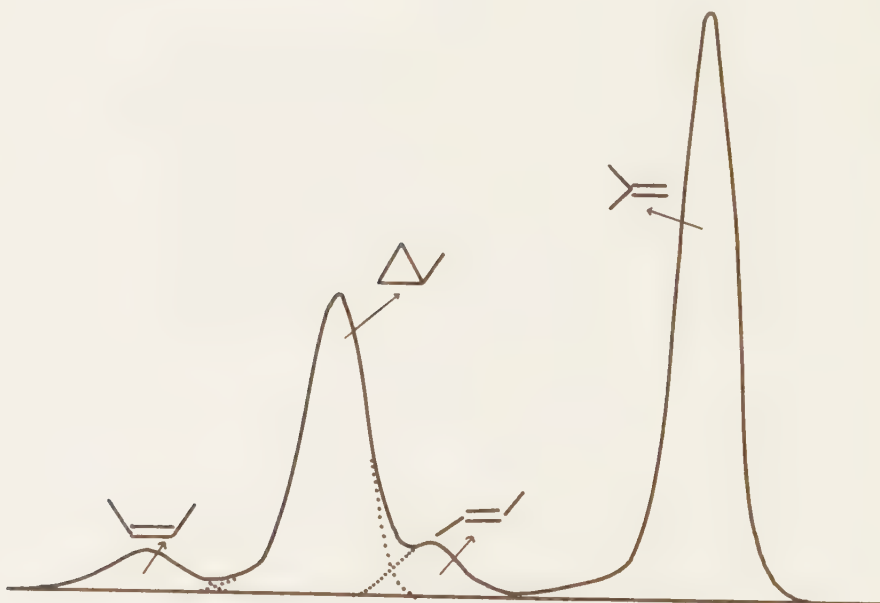
 : 5,64 min

bei $+20^\circ C$, der Säulenkombination a + c (vgl. Seite 68) und einer Strömungsgeschwindigkeit von 83 ml/min . Unter diesen gleichen Bedingungen waren die Retentionszeiten für die hexadeuterierten Analoga etwas kürzer , sie lagen bei :

 : 4,23 min

 : 5,48 min .

Abschließend sei noch auf die Nebenprodukte cis- und trans-Buten hingewiesen, die bei der Photolyse des Diazoisobutans auftreten :



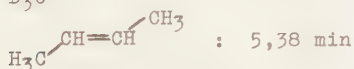
Interessant war, daß diese nur bei der Photolyse und nicht bei der alkalisch-thermischen Spaltung der Diazo-Verbindung erschienen.

Die Deuterierung zeigte keinen Einfluß auf das Entstehen der Nebenprodukte.

Der Anteil des cis-Butens im Gasgemisch betrug etwa 4,0% ($\pm 0,2\%$), wenn man für Isobutylen + Methylcyclopropan + cis- und trans-Buten = 100% setzt. Es scheint so, daß der Gehalt an cis-Buten im deuteriumfreien Gasgemisch geringfügig über dem liegt, der bei den deuterierten Ansätzen gefunden wurde, doch hebt sich der Unterschied kaum aus dem Fehlerbereich heraus.

Der Gehalt an trans-Buten lag bei 4,0 bis 4,5%.

Unter den gleichen Bedingungen wie umseitig für Isobutylen und Methylcyclopropan zeigten die beiden Butene folgende Retentionszeiten:



Literaturverzeichnis

- 1) W. Kirmse " Carbene Chemistry "
Academic Press , New York 1964
- J. Hine " Divalent Carbon "
Ronald Press , New York 1964
- 2) W. v.E.Doering J.Amer.chem.Soc. 78 , S.4948 (1956)
L.H. Knox
- 3) V. Franzen Chem.Ber. 95 , 1964 (1962)
- 4) H. Meerwein Ber.dtsch.chem.Ges. 75 , 1610 (1942)
H. Rathjen
H. Werner
- 5) W. v.E.Doering J.Amer.chem.Soc.78, 3224 (1956)
R.G. Buttery
R.G. Laughlin
N. Chaudhuri
- 6) Nomenklatur siehe W. Kirmse, "Carbene Chemistry",
Academic Press, New York 1964, S. 4
- 7) E. Cremer Z.physik.Chem. B 19 , 443 (1932)
M. Polanyi
- 8) H. Eyring J.chem.Physics 1 , 435 (1933)
A. Sherman
- 9) K.B. Wiberg Chem.Reviews 55 , 713 (1955)
- 10) H. Zollinger Angew. Chem. 70 , 204 (1958)
- 11) L. Melander "Isotope Effects on Reaction Rates"
Ronald Press , New York 1960

- | | |
|---|--|
| 12) E.A. Halevi
M. Nussim | Bull.Res.Counc.Israel <u>5A</u> , 263 (1956) |
| 13) J. Bigeleisen
L. Friedman | J.chem.Physics <u>17</u> , 998 (1949) |
| 14) G.A. Ropp
V.F. Raaen | J.Amer.chem.Soc. <u>74</u> , 4992 (1952) |
| 15) P.E. Yankwich
A.L. Promislow | J.Amer.chem.Soc. <u>76</u> , 4648 (1954) |
| 16) J. Bigeleisen
M.G. Mayer | J.chem.Physics <u>15</u> , 261 (1947) |
| 17) J. Bigeleisen
M. Wolfsberg | J.chem.Physics <u>23</u> , 1535 (1955) |
| 18) H.S. Johnston
W.A. Bonner
D.J. Wilson | J.chem.Physics <u>26</u> , 1002 (1957) |
| 19) H.S. Johnston | Advances in Chem.Phys. <u>3</u> , 131 (1961) |
| 20) F.H. Westheimer | Chem.Reviews <u>61</u> , 265 (1961) |
| 21) H. Simon
D. Palm | Angew.Chem. <u>78</u> , 993 (1966) |
| 22) E.S. Lewis
M.C.R. Symons | Quart.Reviews <u>12</u> , 230 (1958) |
| 23) W. v.E.Doering
H.Prinzbach | Tetrahedron <u>6</u> , 24 (1959) |
| 24) J.M. Goldstein
S.J. Baum | J.Amer.chem.Soc. <u>85</u> , 1885 (1963) |
| 25) H.D. v.Scholz | Diplomarbeit Marburg/Lahn 1965 |
| 26) J.P. Schäfer
D.S. Weinberg | Tetrahedron letters <u>23</u> , 1801 (1965) |

- 27) C.Mannich Ber.dtsch.chem.Ges.69, 2106 (1936)
 H. Davidsen
- 28) E. Benzing Angew.Chem. 71, 521 (1959)
- 29) G. Opitz Liebigs Ann.Chem. 623, 112 (1959)
 H. Hellmann
 H.W. Schubert
- 30) J.H. Walton J.Amer.chem.Soc. 45, 2690 (1923)
 L.L. Withrow
- 31) D.T. Lewis J.chem.Soc.(London) 1940, 33
- 32) G. Jander "Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln", Berlin 1949, 307
- 33) I.C. Kilpatrick J.Amer.chem.Soc. 50, 2891 (1928)
- 34) F.G. Soper J.chem.Soc.(London) 1931, 2297
 E. Williams
- 35) K.J.P. Orton J.chem.Soc.(London) 1912, 1722
 M. Jones
- 36) K. Freudenberg Liebigs Ann.Chem. 440, 51 (1924)
 F. Blümel
- 36a) C.H. De Puy J.Amer.chem.Soc. 82, 636 (1960)
 D.H. Froemsdorf
- 37) L. Friedman J.Amer.chem.Soc. 81, 5512 (1959)
 H. Shechter
- 38) W.R. Bamford J.chem.Soc.(London) 1952, 4735
 T.S. Stevens
- 39) D.G. Farnum J.org.Chemistry 28, 870 (1963)
- 40) J.W. Powell Tetrahedron 7, 305 (1959)
 M.G. Whiting

- 41) B.G. v.Bülow Diplomarbeit , Universität Mainz,
1961
- 42) I. Petraczek Ber.dtsch.chem.Ges. 15 , 2784 (1882)
- 43) W.R. Dunstan J.chem.Soc.(London) 65 , 206 (1894)
T.S. Dymond
- 44) M.P. Grammaticakis Comptes rendus 224 , 1568 (1947)
- 45) R.F. Nystrom J.Amer.chem.Soc. 69 , 1197 (1947)
W.G. Brown
- 46) E. Larsson Svensk.kem.Tidskr. 61 , 242 (1949)
ref.: Houben-Weyl Bd. 11, 1
Seite 502 (1957)
- 47) W.G. Brown Organic Reactions 6 , 469 (1951)
- 48) J. Marx Chem.Ber. 87 , 1499 (1954)
L. Marx - Moll
- 49) L. Gattermann "Praxis des organischen Chemikers"
H. Wieland 39. Auflage, Berlin 1959, Seite 235
- 50) E.K. Marshall Ber.dtsch.chem.Ges. 43 , 2324, (1910)
S.F. Acree
- 51) Z. Pogorshelski Chem.Zbl. 1905 , 1 , 797
- 52) C. Prévost Ann.de Chim.et de Phys. (10) , 10 ,
421 (1928)
- 53) C.D. Hurd J.Amer.chem.Soc. 51 , 3568 (1929)
L.U. Spence
- 54) M. Farina Chim. e l'industria (Mailand),
M. Peraldo Bd. 42 , 967 (1960)
G. Bressan ref.: Chem.Abstr. 55 , 11284 (1961)
- 55) F.M. Hamer J.chem.Soc.(London) 1945 , 597
R.J. Rathbone

- 56) L. Claisen Ber.dtsch.chem.Ges. 40 , 3903 (1907)
- 57) L. Claisen Ber.dtsch.chem.Ges. 29 , 1005 (1896)
- 58) H.O.L. Fischer Helv.chim.Acta 18 , 516 (1935)
E. Baer
- 59) Autorenkollektiv "Organikum", 3.Aufl.,Berlin 1964 ,
Seite 359
- 60) E. Fischer Ber.dtsch.chem.Ges. 30,3053 (1897)
G. Giebe
- 61) E.W. Adams J.Amer.chem.Soc. 47 , 1358 (1925)
H. Adkins
- 62) S. Oeconomidès Bull.Soc.chim. 35, 500 (1881)
- 63) J. Deschamps Comptes rendus 238, 2006 (1954)
M. Paty
P. Pineau
- 64) H. Böhme Chem.Ber. 89 , 1468 (1956)
H. Bentler
- 65) H.B. Dykstra J.Amer.chem.Soc. 52 , 3397 (1930)
J.F. Lewis
C.E. Boord
- 66) N. Kharasch J.Amer.chem.Soc. 71, 2724 (1949)
C.M. Buess
- 67) E. Taeger J.prakt.Chem. 300 , 1 (1965)
C. Fiedler
A. Chiari
H.P. Berndt
- 68) F. Runge J.prakt.Chem. 291, 37 (1963)
E. Taeger
C. Fiedler
E. Kahlert

- 69) E. Taeger J.prakt.Chem. 300, 13 (1965)
E. Kahlert
H. Walter
- 70) L. Henry Bull.Acad.roy.Belgique (3) 25,
439 (1893)
- 71) L. Stappers Rec. des trav.chim. des Pay-Bas
24, 258 (1905)
ref.: Chem.Zbl. 1905, I, 921
- 72) G.M. Kaufman J.Amer.chem.Soc. 87, 935 (1965)
J.A. Smith
G.G. Vander Stouw
H. Shechter
- 73) D.E. Applequist J.Amer.chem.Soc. 85, 745 (1963)
D.F. O'Brien
- 74) H. Gilman J.Amer.chem.Soc. 71, 1499 (1949)
J.A. Beel
C.G. Brannen
M.W. Bullock
G.E. Dunn
L.S. Miller
- 75) H. Gilman J.Amer.chem.Soc. 66, 1515 (1944)
A.H. Haubein

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Kirmse, danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die stets gewährte wissenschaftliche Beratung und Unterstützung sowie für finanzielle Förderung während meiner Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
und Dozenten :

F. Bär , H. Balli , E. Benz , J. Berendes , J. Chanel ,
K. Dimroth , H. Engel , A. Grabowsky , H. Graß , K. Haf-
ner , F. Heiler , E. Hellner , H. Heussner , S. Hünig ,
E. Huster , L. - M. De Iturribarria , H. Jungraithmayr ,
D. Kamke , P. Karlson , H. Kautsky , W. Kirmse , H. Kuhn ,
H. Laag , E. Lindner , C. Mahr , A. Marez , F.H. Müller ,
H. Musso , E. Pfeil , W. Schmid , M. Schmidt , K. Schütte ,
W. Schultheis , K. Starke , K. Utz , W. Walcher , H. Winkler ,
H.T. Witt , H. Witzel .

Lebenslauf

Am 30. Dezember 1935 wurde ich, Hans-Dietrich, Edmund, Adolf von Scholz, in Cottbus/Lausitz als erster der drei Söhne des damaligen Offiziers und jetzigen Industriekaufmanns Hans-Gerd von Scholz und seiner Ehefrau, der damaligen Chemiestudentin, Marlies, geb. Tuchen, geboren.

Von 1943 bis 1947 besuchte ich die Volksschulen in Dresden, Cunnersdorf/Sachsen und Reinfeld/Holstein, 1947 bis 1951 das humanistische Gymnasium in Lübeck, das Katharineum, und 1951 bis 1956 das Goethe-Realgymnasium in Wetzlar/Hessen. Dort machte ich 1956 das Abitur.

Danach begann ich an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn zunächst mit dem Studium der Naturwissenschaften und erhielt während des Wintersemesters 1956/57 die Zulassung zum Chemiestudium. Im Juni 1960 und im Juni 1963 legte ich hier die Diplomchemiker-Vor- und Hauptprüfung ab. Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1963 bis Oktober 1966 im Organisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Professor Dr. W. Kirmse durchgeführt.

